

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE
PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**Influência do Aditivo Ti na
Hidrogenação Parcial do Benzeno com
Catalisadores de Ru/CeO₂**

Autora: Fabiana Maria Salvador Navarro

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Junho de 2004
Campinas – SP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÕES

UNIVERSIDADE	BC
CHAMADA	
T/11/11/11	
N228i	
EX	
MBO BC/	61003
OC.	16-11-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
REÇO	11-01-04
ATA	22-11-04
CPD	

B.5 1A 333646

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

N228i Navarro, Fabiana Maria Salvador
Influência do aditivo Ti na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/CeO₂ / Fabiana Maria Salvador Navarro. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Antonio José Gomez Cobo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Benzeno. 3. Rutenio. 4. Titânio-Aditivos. I. Cobo, Antonio José Gomez. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado, defendida por Fabiana Maria Salvador Navarro,
em 25 de junho de 2004 e aprovada pela banca examinadora, constituída pelos
seguintes membros:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
FEQ/UNICAMP



Dr. Estevam Vitório Spinacé
IPEN



Prof. Dr. Richard Landers
IFGW/UNICAMP

2004060862

**Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.**



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
FEQ/UNICAMP

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram, apoiaram e acreditaram para que este se realize. Aos meus pais, as minhas irmãs e ao Leonardo que com amor, paciência e incentivo permaneceram ao meu lado nos momentos mais difíceis no decorrer desta jornada.

Dedico

Agradecimentos

Agradeço:

Primeiramente a Deus, porque sem sua benevolência nada ocorreria em minha vida.

Ao professor Dr. Antonio José Gómez Cobo, pela orientação e dedicação para desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca Dr. Estevam Vitório Spinacé do IPEN e Prof. Dr. Richard Landers do IFGW/UNICAMP.

A professora Dra. Elizabete Jordão, pela presença constante em apoio a todos os trabalhos no Laboratório de Desenvolvimentos de Processos Catalíticos.

A Técnica do Luc Kelly Palma, pelas análises de caracterização em minha pesquisa.

A Marco Fraga, pelo apoio em minhas análises de quimissorção.

A todos os professores do Departamento de Processos Químicos e Informática (DESQ).

A todos os funcionários da FEQ.

A CAPES, pelo auxílio em forma de bolsa.

Aos amigos do laboratório, em especial para: Adler, Priscila, Adriana, José Wilson, Aninha, Mário, Flávia pela valiosa ajuda neste trabalho.

Aos amigos, que já tinha e aos que ganhei neste caminho, em especial para Isabel, Ana, Juliana, Sandra, Michele, Valéria.

Novamente aos meus pais e irmãs, e para as pessoas queridas que me cercam.

Já percorri esse longo caminho da liberdade. Procurei não vacilar e dei muitos passos em falso no percurso. No entanto, descobri que depois de subir um monte bem alto a gente apenas verifica que há muitos outros montes a escalar. Tirei um instante para descansar, para dar uma olhadela no panorama glorioso que me cerca, para olhar para trás e ver a distancia que percorri. Porém só posso descansar um instante, pois com a liberdade vêm as responsabilidades e eu não ousa demorar-me, minha longa caminhada ainda não terminou.

Nelson Mandela

Resumo

A hidrogenação parcial do benzeno é uma reação química de interesse industrial, uma vez que diversos compostos podem ser obtidos a partir do cicloexeno formado.

Neste contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo estudar a influência da adição de Ti ao meio reacional trifásico, bem como ao catalisador de Ru/CeO₂ destinado para tal reação.

Para tanto, os catalisadores Ru.Ti/CeO₂ foram preparados através do método de co-impregnação a seco, a partir dos precursores RuCl₃ e TiCl₃. Após a impregnação, os sólidos obtidos foram submetidos a um tratamento de redução direta a 773 K, sob fluxo de H₂.

Os catalisadores preparados foram caracterizados através das técnicas de adsorção de N₂ (método B.E.T.), MEV + EDX, quimissorção de O₂ e RTP. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de hidrogenação do benzeno, empregando-se um reator Parr do tipo "slurry". A reação foi conduzida à temperatura de 373 K, pressão de H₂ constante de 5 MPa, em meio reacional trifásico contendo água. O aditivo Ti foi adicionado ao meio reacional na forma de uma solução de TiCl₃ em HCl.

Os resultados obtidos no presente trabalho permitiram concluir que a adição de até 1% em peso de Ti ao catalisador Ru/CeO₂ estabiliza a morfologia do sólido durante a etapa de ativação (redução a 773 K). Além disso, o aditivo dificulta a remoção de cloro do sólido, induzida por esse tratamento térmico. Apesar de dificultar a redução do Ru, a presença de Ti no catalisador inibe a oxidação do metal e melhora o desempenho catalítico na hidrogenação parcial do benzeno, conduzida em meio reacional trifásico com a presença de água. Quando adicionado ao meio reacional na forma de TiCl₃, o Ti influencia a atividade catalítica de maneira complexa e dependente do teor do aditivo no catalisador Ru/CeO₂. Nesse caso, no entanto, o Ti aumenta significativamente o rendimento de cicloexeno ao longo da reação, quando empregado nas quantidades adotadas para este estudo.

Palavras chaves: Catalisadores de Rutênio, Céria, Hidrogenação do Benzeno e Titânio.

Abstract

The partial hydrogenation of the benzene is a chemical reaction of industrial interest, once that several compounds can be obtained from the formed cyclohexene.

In this context, the present work has as main aim to study the addition of Ti into the three-phase reactional medium, as well as on Ru/CeO₂ catalyst for such reaction.

For so much, the catalysts were prepared through the method of incipient wetness co-impregnation, from the RuCl₃ and TiCl₃ precursors. After the impregnation, the obtained solids were going submitted to the direct reduction treatment at 773 K under H₂ flow.

The prepared catalyst were characterized through the technical analysis of the N₂ adsorption (B.E.T. method), SEM + EDX, O₂ quimisorption and TPR. The catalysts performances were evaluated in benzene hydrogenation reaction, using a slurry reactor Parr. The reaction was going lead under the temperature of 373 K, constant H₂ pressure of 5 MPa in a three-phase reactional medium within water. The Ti additive was added into the reactional medium as a solution of TiCl₃ in HCl.

The results obtained in the presente study allowed to conclude that the addition until 1 wt % of Ti on Ru/CeO₂ catalyst stabilize the solids morphology during the activation stage (reduction at 773 K). Besides, the additive makes difficult to removal of the chlorine on the solids, induced for this thermic treatment. In spite of, to make difficult the Ru reduction, the presence of Ti on the catalyst inhibits the metal oxidation and improves the catalysts performances on the benzene partial hydrogenation, conducted in three-phase reactional medium containing water. When added into reactional medium as TiCl₃, the Ti influences the catalysis activity in a complex way and dependent of the quantity of the additive in the Ru/CeO₂ catalyst. In this case, however, the Ti meaningfully increases the cyclohexene yield throughout all the reaction, when used in quantities adopted for this study.

Keywords: Ceria, Hydrogenation of Benzene, Ruthenium Catalysts and Titanium.

Sumário

Resumo	VIII
Abstract	IX
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tabelas	XVI
Introdução	1
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	4
1.1 - A Reação de Hidrogenação do Benzeno	4
1.2 - A Importância Industrial da Hidrogenação Parcial do Benzeno	6
1.3 - Os Catalisadores de Hidrogenação do Benzeno	9
1.3.1 - Os Catalisadores de Rutênio	10
1.3.2 - A Influência da Natureza do Suporte	11
1.4 - O Óxido de Cério como Suporte	13
1.5 – Os Sais Precursores de Rutênio	15
1.6 – Os Promotores Adicionados ao Catalisador	17
1.7 - Tratamentos Térmicos dos Catalisadores	19
1.8 – O Meio Reacional de Hidrogenação Parcial do Benzeno	22
1.8.1 - A Presença de Água no Meio Reacional	22
1.8.2 - A Presença de Aditivos no Meio Reacional	24
1.8.3 – A Presença de Solvente no Meio Reacional	27
1.9 - Influência das Variáveis de Reação	28
1.9.1 – Pressão de Hidrogênio	28
1.9.2 – Taxa de Agitação	29

1.9.3 – Temperatura de Reação	30
1.9.4 – Massa do Catalisador	30
1.10 - Conclusões da Revisão Bibliográfica	31
Capítulo 2 - Técnicas Experimentais	33
2.1 - Preparação dos Catalisadores	33
2.2 - Caracterização dos Catalisadores	35
2.2.1 - Área Superficial Específica	36
2.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X (MEV e EDX)	37
2.2.3 - Quimissorção de Oxigênio	38
2.2.4 - Redução a Temperatura Programada	41
2.3 - Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno	44
2.3.1 - Condições Reacionais	45
2.3.2 - Condições das Análises Cromatográficas	46
2.3.3 - Determinação da Velocidade Inicial de Reação	47
2.3.4 - Cálculo da Seletividade e Rendimento de Cicloexeno	52
Capítulo 3 - Resultados Experimentais	55
3.1 –Características Físico-Químicas dos Catalisadores Ru.Ti/CeO ₂	55
3.1.1 – Estudo da Morfologia dos Catalisadores	55
3.1.2 – Composição Química dos Catalisadores	58
3.1.3 – Estudo da Formação das Fases Ativas	59
3.2 - Desempenho Catalítico na Hidrogenação do Benzeno	64
3.2.1 – Desempenho sem Adição de Ti ao Meio Reacional	64
3.2.2 – Desempenho para a Adição de 0,1mL da Solução de TiCl ₃ ao	67

Meio Reacional	
3.2.3 - Desempenho para a Adição de 0,3mL da Solução de TiCl_3 ao Meio Reacional	70
3.2.4 - Desempenho para a Adição de 0,5mL da Solução de TiCl_3 ao Meio Reacional	72
3.2.5 – Efeitos do Ti sobre o Rendimento Máximo de Ciclohexeno	74
3.2.6 – Efeitos do Ti sobre os Parâmetros da Reação de Hidrogenação do Benzeno	77
Conclusões e Sugestões	81
Bibliografia Utilizada	83
Bibliografia Pesquisada	87

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
1.1	Características Termodinâmicas da Reação de Hidrogenação do Benzeno	4
1.2	Representação Esquemática do Mecanismo de Horiuti-Polanyi para a Hidrogenação do Benzeno sobre Metais do Grupo VIII	5
1.3	Esquema da Produção do Nylon através da Reação de Oxidação Catalítica do Cicloexano	7
1.4	Esquema de Produção do Nylon através da Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno	8
1.5	Esquema da Produção do Nylon através da Hidrogenação do Fenol	9
1.6	Desempenho Catalítico de Catalisadores Ru/TiO ₂ e Ru/CeO ₂ na Hidrogenação Parcial do Benzeno sem Aditivo ao Meio Reacional	12
1.7	Perfil de RTP do Óxido de Cério	14
1.8	Comparação do RTP entre o cério (F) e M/CeO ₂ , onde M= Ir (A), Pd (B), Pt (C), Ru (D) e Rh (E)	14
1.9	Efeito do Teor de Zinco sobre o Rendimento Máximo de Cicloexeno	18
1.10	Influência da Calcinação sobre o Desempenho do Catalisador de Ru/CeO ₂ na Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno	21
1.11	Influência da Temperatura de Redução sobre o Rendimento de Cicloexeno do Catalisador Ru/TiO ₂	21
1.12	Perfis de Concentração do Hidrogênio, do Benzeno e do Cicloexeno durante Hidrogenação Catalítica do Benzeno em Presença de Água	23

1.13	Seletividade de Cicloexeno: (Δ) sem água e (O) com água	23
1.14	Influência da Presença de Água no Meio Reacional sobre o Rendimento de Cicloexeno na Hidrogenação Parcial do Benzeno	24
1.15	Influência da Adição de TiCl_3 ao Meio Reacional para Catalisadores de Ru/TiO_2 e Ru/CeO_2	26
1.16	Rendimento de Cicloexeno ao longo da Reação para o Catalisador Ru/CeO_2 na Presença de Aditivos no Meio Reacional	27
1.17	Influência da Pressão de Hidrogênio na Taxa de Reação e Rendimento de Cicloexeno	29
1.18	Influência da Temperatura de Reação sobre o Rendimento de Cicloexeno	30
2.1	Determinação do Volume de Monocamada Adsorvida em Dois Tipos Diferentes de Isotermas de Adsorção	40
2.2	Esquema da Instalação Experimental para RTP	43
2.3	Esquema da Montagem Experimental dos Testes Catalíticos	45
2.4	Esquema Reacional Proposto para a Reação de Hidrogenação do Benzeno	47
2.5	Determinação da Taxa Inicial de Reação a partir do Consumo de Hidrogênio	48
3.1	Micrografias dos Catalisadores Ru/CeO_2	56
3.2	Micrografias dos Catalisadores $\text{Ru}_{0,5\%}\text{Ti/CeO}_2$	57
3.3	Micrografia dos Catalisadores $\text{Ru}_{1\%}\text{Ti/CeO}_2$	58
3.4	Perfis de RTP para os Catalisadores Ru.Ti/CeO_2 Não Reduzidos	60
3.5	Perfis de RTP para os Catalisadores Ru.Ti/CeO_2 Reduzidos a 773K	61
3.6	Rendimento de Cicloexeno ao longo da Reação Sem Adição de Ti ao Meio Reacional	65

3.7	Rendimento de Cicloexeno ao longo da Reação para a Adição de 0,1 mL da Solução de TiCl_3 ao Meio Reacional	68
3.8	Rendimento de Cicloexeno ao longo da Reação para a Adição de 0,3 mL da Solução de TiCl_3 ao Meio Reacional	70
3.9	Rendimento de Cicloexeno ao longo da Reação para a Adição de 0,5 mL da Solução de TiCl_3 ao Meio Reacional	72
3.10	Influência da Adição de Ti ao Catalisador de Ru/CeO_2 sobre o Rendimento Máximo de Cicloexeno	75
3.11	Influência da Adição de Ti ao Meio Reacional sobre o Rendimento Máximo de Cicloexeno	77

Lista de Tabelas

Tabela	Título	Página
1.1	Efeito da Natureza dos Sais Precursores no Desempenho Catalítico de Catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	17
2.1	Propriedades dos Catalisadores	35
2.2	Condições da Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno	46
2.3	Condições das Análises Cromatográficas	47
3.1	Área Superficial Específica (<i>S_g</i>) dos Catalisadores Ru/CeO ₂	55
3.2	Composição Química dos Catalisadores Ru.Ti/CeO ₂	58
3.3	Volumes de Oxigênio Quimissorvido (V _{O₂}) nos Catalisadores Ru.Ti/CeO ₂	63
3.4	Desempenho dos Catalisadores Ru.Ti/CeO ₂ sem Adição de Ti ao Meio Reacional	66
3.5	Desempenho dos Catalisadores Ru.Ti/CeO ₂ com a Adição de 0,1mL da Solução de TiCl ₃ ao Meio Reacional	69
3.6	Desempenho dos Catalisadores Ru.Ti/CeO ₂ com a Adição de 0,3 mL da Solução de TiCl ₃ ao Meio Reacional	71
3.7	Desempenho dos Catalisadores Ru.Ti/CeO ₂ com a Adição de 0,5 mL da Solução de TiCl ₃ ao Meio Reacional	73
3.8	Parâmetros para a Hidrogenação do Benzeno com Catalisadores Ru.Ti/CeO ₂	78

Introdução

A hidrogenação parcial do benzeno é uma reação química de interesse industrial, uma vez que o cicloexeno formado pode ser empregado para a obtenção do cicloexanol, intermediário básico na fabricação do nylon 6.6. Além disso, o cicloexeno e seus derivados são estruturas moleculares valiosas para diversas sínteses em química fina.

Todos os metais classicamente usados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno, porém os catalisadores à base de rutênio têm recebido maior destaque, pois conduzem aos maiores rendimentos do produto intermediário na reação consecutiva de hidrogenação: benzeno \rightarrow cicloexeno \rightarrow cicloexano. A natureza dos sais precursores de Ru pode também influenciar a atividade e a seletividade catalítica. Os catalisadores preparados a partir de precursores clorados se apresentam mais seletivos com relação aos precursores não clorados, quando empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno (NUNES, 1990). Promotores podem ainda ser adicionados aos catalisadores, com o objetivo de aumentar a produção do cicloexeno.

Contudo, sabe-se que para obter melhores desempenhos nessa reação, tanto em termos de seletividade quanto de atividade, é necessária a presença de água no meio reacional. Com isso, aumenta o grau de complexidade num sistema reacional trifásico, pois para duas fases líquidas no meio reacional (orgânica e aquosa), a transferência de massa é fortemente afetada, uma vez que o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve o catalisador, para então reagirem sobre seus sítios ativos. No caso da presença de água no meio reacional, para obter uma elevada seletividade em cicloexeno, é necessário que as partículas do catalisador estejam envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do cicloexeno formado, como também para evitar a sua adsorção e posterior hidrogenação a cicloexano. Assim, é necessário que o catalisador tenha um caráter hidrofílico, por si só, ou forçado pela adição de promotores ao meio reacional.

A presença de aditivos no meio reacional, como TiCl_3 , NaOH e ZnSO_4 , dentre outros, é uma condição importante para obter elevada seletividade de cicloexeno. Nesses

casos, parece que o papel dos aditivos é o de aumentar a natureza hidrofílica do catalisador. Ultimamente, observou-se também que os aditivos podem agir como veneno, bloqueando os sítios ativos do catalisador que seriam desfavoráveis à produção de cicloexeno.

Já a utilização de solventes no meio reacional pode controlar o tipo de substrato a reagir, bem como a quantidade do mesmo em solução. (ODENBRAND, 1980).

Nesse contexto, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou, em 1992, pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno, através de uma colaboração com o Centro de Pesquisa da Rhodia em Paulínia -SP. Num trabalho inicial, MERTZWEILLER et al (1993 e 1994) realizaram um estudo preliminar sobre a influência dos suportes alumina e carvão, bem como do tipo de solvente e das condições de reação na hidrogenação do benzeno com catalisadores à base de rutênio, conduzida em meio reacional trifásico. Em 1996, CARVALHO estudou a influência do aditivo Zn em catalisadores de Ru/Al₂O₃. Posteriormente, MOURA (1998) desenvolveu um estudo sobre a influência dos suportes Al₂O₃ e TiO₂, bem como da adição de Ti ao catalisador Ru/Al₂O₃. A seguir, SILVA (2000) verificou a influência de aditivos Fe, Sn e Zn nos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂. A seguir MOURA (2004) observou que os catalisadores de rutênio suportados em CeO₂ conduzem a maiores rendimentos de cicloexeno do que no caso de Ru suportado em Al₂O₃, TiO₂ e La₂O₃, quando se emprega o aditivo Ti ao meio reacional. Por sua vez, ZONETTI (2003) investigou a influência das etapas de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho catalítico de Ru/CeO₂ como catalisador. A autora concluiu que o tratamento de calcinação é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico dos sólidos estudados, sendo que os sólidos submetidos à redução direta a 773 K apresentaram os maiores rendimentos de cicloexeno.

Nesse contexto, o presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência da adição de Ti ao meio reacional trifásico, bem como ao catalisador de Ru/CeO₂ destinados à hidrogenação parcial do benzeno.

Para tanto, os catalisadores Ru.Ti/CeO₂ foram preparados de modo a obter um teor metálico de cerca de 5% em peso de Ru, através do método de impregnação a seco, a partir

dos precursores RuCl_3 e teores variados de TiCl_3 . O aditivo Ti foi adicionado em diferentes quantidades ao meio reacional, na forma de uma solução de TiCl_3 em HCl .

Os sólidos obtidos foram caracterizados através das técnicas de adsorção de N_2 (método B.E.T.), microscopia eletrônica de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios X (MEV + EDX), quimissorção de oxigênio e redução à temperatura programada (RTP). O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de hidrogenação do benzeno, empregando-se um reator Parr do tipo "slurry". A reação foi conduzida a pressão de hidrogênio constante de 5 MPa, à temperatura de 373 K em meio reacional trifásico contendo água.

A seguir, o Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o assunto, de modo a ressaltar a importância industrial da reação de hidrogenação parcial do benzeno, bem como a influência dos parâmetros envolvidos nessa reação (temperatura, pressão de hidrogênio, composição do meio reacional e do catalisador, etc.).

No Capítulo 2, apresenta-se uma descrição dos métodos experimentais empregados para a realização do estudo, notadamente no que se refere às técnicas de caracterização físico-químicas dos catalisadores Ru.Ti/CeO_2 preparados e às condições reacionais adotadas para a hidrogenação do benzeno.

O Capítulo 3 reúne o conjunto de resultados experimentais obtido no presente trabalho, os quais são interpretados e analisados à luz dos conhecimentos disponíveis na literatura especializada.

Por fim, apresentam-se as conclusões deste estudo e propõe-se a realização de trabalhos futuros, com vistas ao esclarecimento de questões relativas ao assunto em questão.

CAPÍTULO 1

Revisão Bibliográfica

1.1 - A Reação de Hidrogenação do Benzeno

A reação de hidrogenação do benzeno possui a característica de ser uma reação sucessiva exotérmica, amplamente favorável à produção de cicloexano, como pode ser constatado, respectivamente, pelos valores de entalpia e energia livre de Gibbs de reação apresentados na Figura 1.1 [JOHNSON e NOWACK (1975)]. Contudo, pesquisas recentes envolvendo catalisadores e condições de reação apropriadas têm levado a rendimentos de cicloexeno significativos, apesar de não se poder evitar a formação de cicloexano em grandes quantidades. Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário é necessária a aplicação de uma estratégia cinética para o problema, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados (MOURA, 1998).

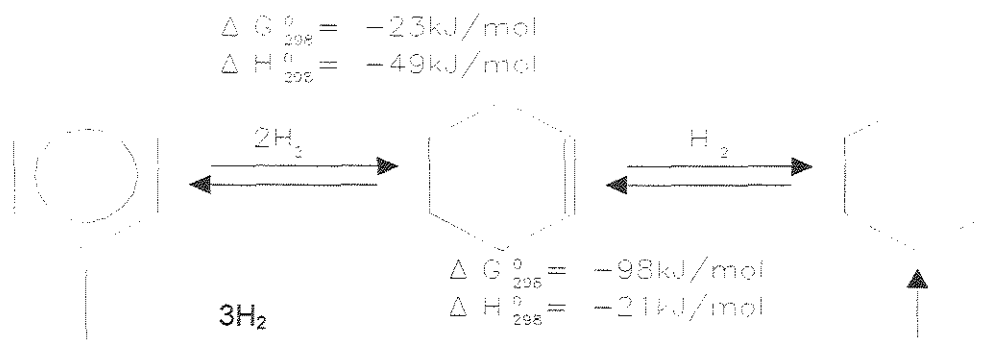


Figura 1.1 – Características termodinâmicas da reação de hidrogenação do benzeno (JOHNSON e NOWACK, 1975).

O mecanismo mais aceito para o sistema reacional da hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 1.2), é baseado no mecanismo de Horiuti-Polanyi para hidrogenações catalíticas, no qual as espécies adsorvidas na superfície podem reagir ou sofrer dessorção para o meio. Tal mecanismo permite uma melhor visualização dos aspectos cinéticos envolvidos na busca de maiores rendimentos de cicloexeno, a despeito das limitações termodinâmicas. Nessas condições, pode-se considerar que uma seletividade mais elevada de cicloexeno somente pode ser esperada quando o intermediário estiver fracamente ligado à superfície do catalisador, ocorrendo sua dessorção antes de sua hidrogenação a cicloexano. De acordo com este mecanismo, o cicloexeno é o primeiro produto de reação com efetiva chance de desorver para a fase fluida, uma vez que o cicloexadieno não é um produto estável na superfície do catalisador, com taxa de hidrogenação muito superior à sua taxa de dessorção.

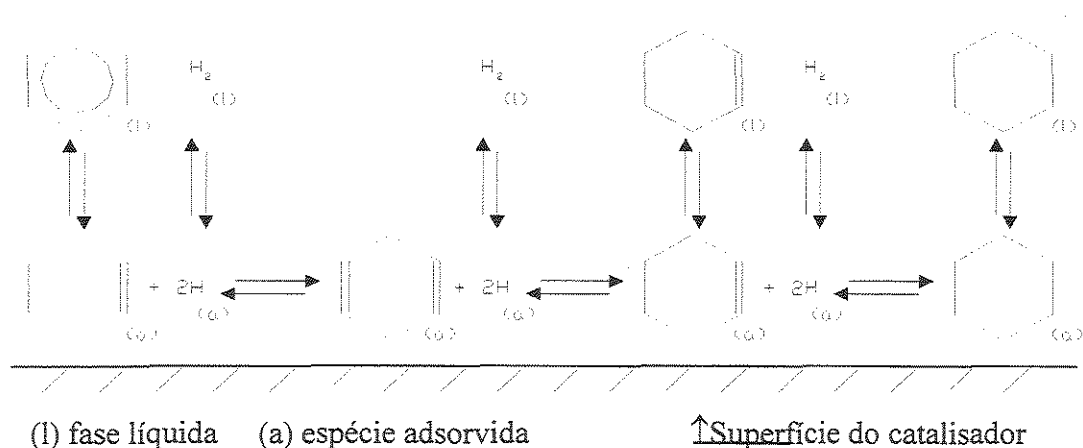


Figura 1.2 – Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII. (STRUIJK et al, 1992).

1.2 – A Importância Industrial da Hidrogenação Parcial do Benzeno

A hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno é uma reação química de grande interesse científico e industrial [ODENBRAND et al (1981), STRUIJK et al (1989), HRONEC et al (1995), RONCHIN et al (2000)]. O cicloexeno, com sua dupla ligação de alta reatividade, pode ser usado como intermediário na produção de uma série de compostos, destacando-se o cicloexanol e a cicloexanona, intermediários na rota de fabricação de poliamidas, como o nylon.

Companhias japonesas mostraram especial interesse na produção de cicloexeno a partir da hidrogenação parcial do benzeno, através de diversos pedidos de patente: Mitsubishi, 1976; Toray, 1978; Asahi, 1986; Sumitomo, 1986 e Mitsui, 1989. Em 1987, a companhia Asahi patenteou um sistema catalítico à base de rutênio, tendo como aditivos um composto de Zinco e um composto de outro metal de transição, com presença de água no meio reacional, que apresentou rendimentos em cicloexeno da ordem de 50% para uma conversão de 60-70% de benzeno. Em agosto de 1990 a referida companhia construiu a primeira unidade de produção de cicloexanol (60.000 t/ano), empregando a rota da produção de cicloexeno a partir da hidrogenação parcial do benzeno, seguida de sua hidratação a cicloexanol sobre uma zeólita (FUKUOKA(1991)).

No processo de hidrogenação total do benzeno (Figura 1.3) o cicloexano obtido sofre uma oxidação catalítica produzindo uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, sendo esta rota a mais utilizada industrialmente. Esta rota apresenta a desvantagem de difícil controle da reação de oxidação, gerando muitos reagentes que causam elevados custos para o processo. A partir deste ponto, o processo pode seguir duas rotas com finalidades distintas: (i) A mistura pode ser utilizada em uma oxidação com ácido nítrico para a produção do ácido adípico, matéria prima básica para a obtenção do nylon 6.6. (ii) A mistura é desidrogenada com catalisador de óxido de zinco, para obter cicloexanona pura, necessária para a produção da caprolactama, estrutura básica para a obtenção do nylon 6 (FUKUOKA e NAGAHARA, 1991 e Y.-R. CHIN e C.-C. LEE, 1988).

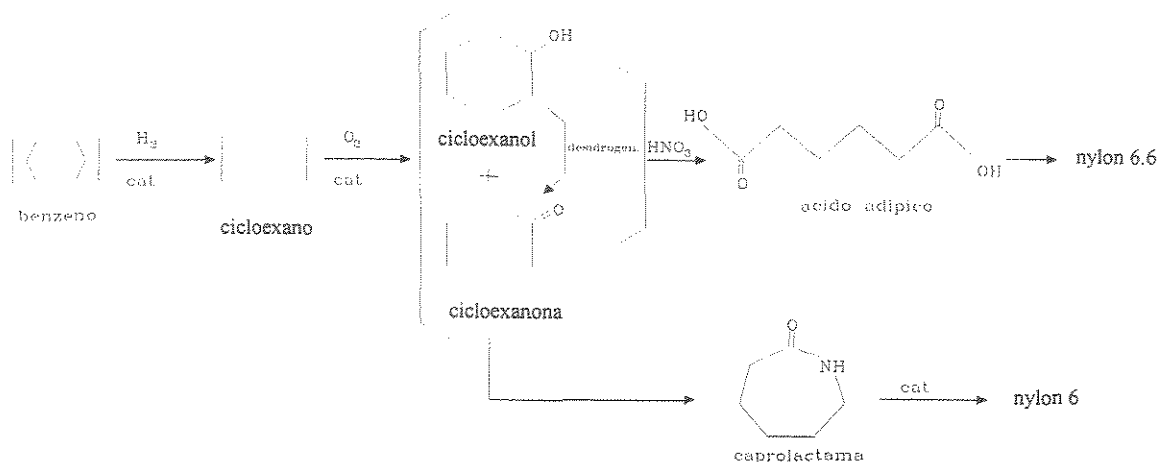


Figura 1.3 – Esquema da produção do nylon através da reação de oxidação catalítica do cicloexano (CARVALHO, 1996).

Por sua vez, o processo de produção do nylon através da hidrogenação do fenol, apresentado na Figura 1.4, permite obter diretamente cicloexanona em proporções desejadas, por meio da utilização de catalisadores adequados. Nesse caso, tipicamente, são empregados catalisadores à base de Ni, contendo Co, Cu ou Mn, suportados em alumina ou ainda em ácido silícico, para a produção de cicloexanol, obtendo-se rendimentos de até 98%. A hidrogenação do fenol a cicloexanona pode ser realizada em fase vapor com uma grande variedade de metais nobres, como Pd, Pt, Ir, Ru, Rh e Os, levando a rendimentos de 95% para 100% de conversão. A grande vantagem dessa rota é o fato de ser possível obter diretamente a cicloexanona, em proporções desejadas, caso se queira produzir a caprolactama para produção de nylon 6. Uma das principais desvantagens deste processo é o custo maior do fenol frente ao benzeno.

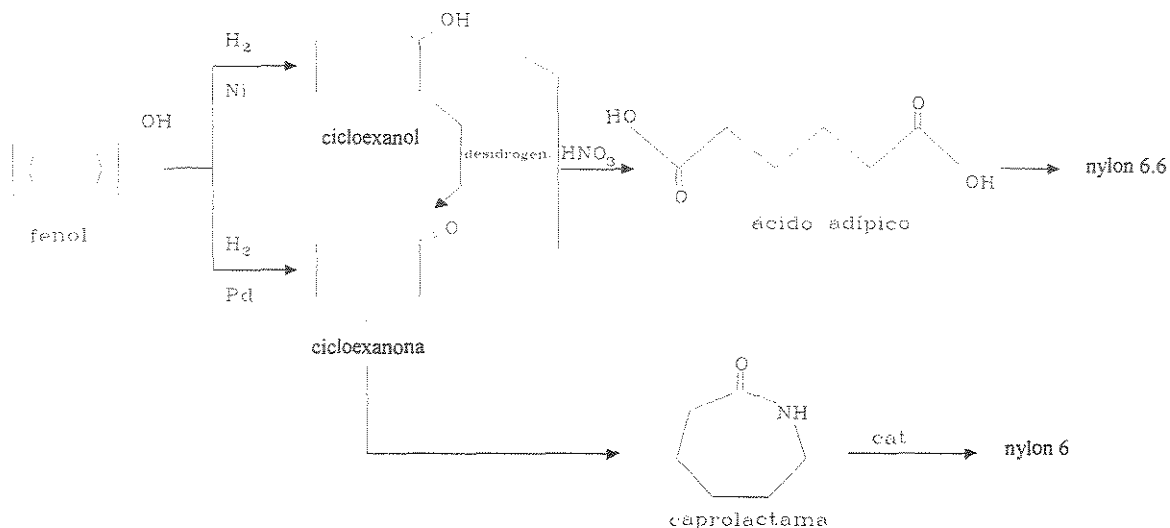


Figura 1.4 - Esquema da produção do nylon através da hidrogenação do fenol (CARVALHO, 1996).

Já o processo através da hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno (Figura 1.5) não é muito utilizado industrialmente, mas este reúne vantagens dos dois processos descritos acima: matéria prima mais barata e produção de cicloexanona em proporções desejadas. Nele, o cicloexanol é obtido facilmente pela hidratação catalítica do cicloexeno, seguida de uma desidrogenação a cicloexanona (para a produção do nylon 6) ou oxidação com ácido nítrico (para a produção de Nylon 6,6). No entanto, este processo possui uma desvantagem com relação ao processo anterior, que é a formação de misturas de benzeno, cicloexano e cicloexeno, cuja separação é difícil e de custo elevado.

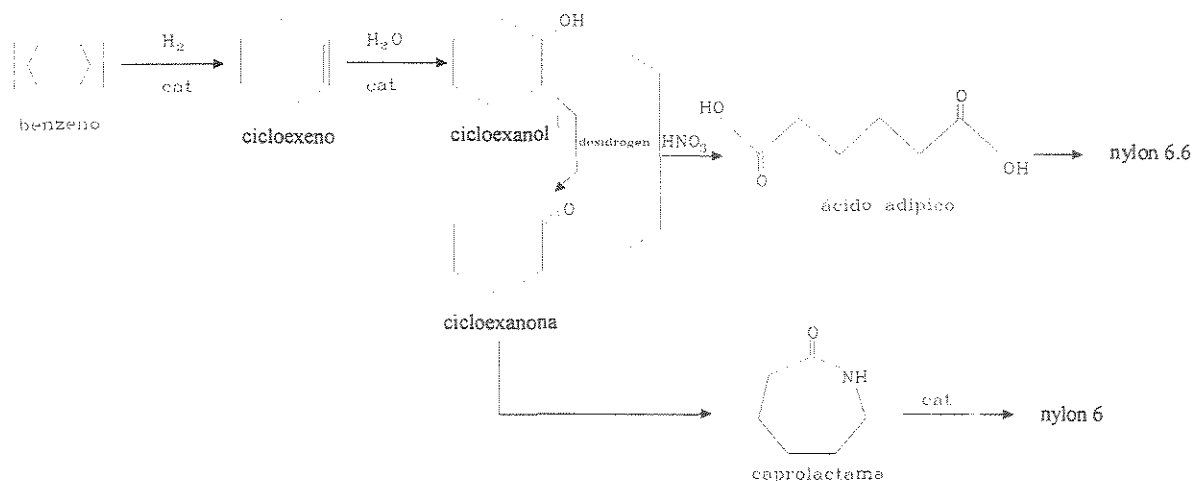


Figura 1.5 – Esquema de produção do nylon através da reação de hidrogenação parcial do benzeno (CARVALHO, 1996).

1.3 – Os Catalisadores de Hidrogenação do Benzeno

Os catalisadores são materiais estranhos à estequiometria da reação: modificam a rota química ou o caminho da reação química sem serem consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento de velocidade (FIGUEIREDO et al., 1989).

Em geral, a partir dos mesmos reagentes, pode-se obter várias reações termodinamicamente possíveis, onde se verifica que catalisadores diferentes originam produtos diferentes. Em cada caso, o catalisador favorece uma entre várias reações possíveis. Esta propriedade do catalisador é designada por seletividade. Por sua vez, a atividade do catalisador é uma medida do seu efeito sobre a velocidade de uma dada reação. A formulação do catalisador é o fator mais importante para determinar sua atividade intrínseca.

A reação química catalítica heterogênea ocorre na interface entre as fases sólida e fluída, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional a área interfacial respectiva. A superfície dos catalisadores sólidos não é uniforme, sendo que as reações ocorrem em

locais específicos da superfície, chamados de sítios ativos. Primeiramente, deve ser reconhecido que a área superficial não está associada somente com a superfície externa da partícula, mas também com a superfície de todos os poros dentro da partícula. Uma partícula contendo diâmetro de poros pequenos terá uma área mais elevada do que uma com o diâmetro de poros largos, com ambas tendo o mesmo volume de poro. A facilitação do acesso dos reagentes aos sítios ativos ocorre através da diminuição do diâmetro da partícula de catalisador e do aumento de sua porosidade. (AUGUSTINE, 1996).

Praticamente, a reação de hidrogenação do benzeno não ocorre na ausência de catalisador. No equilíbrio termodinâmico, pode ser esperado apenas 0,1% de rendimento para o produto de hidrogenação parcial do benzeno, o cicloexeno. Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário é necessária a aplicação de uma estratégia cinética para o problema, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados. Por isso, a escolha do catalisador adequado é de extrema importância para essa reação.

1.3.1 – Os Catalisadores de Rutênio

Todos os metais classicamente usados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno, mas as suas atividades para esta reação seguem a ordem $Rh > Ru > Pt > Pd > Ni > Co$, (MOURA, 2004). No entanto, o rutênio se revelou como sendo o metal que conduz aos melhores resultados de atividade e seletividade para o intermediário da sequência da reação: benzeno \rightarrow cicloexeno \rightarrow cicloexano.

Os resultados mais expressivos, tomando-se como parâmetro o rendimento, foram obtidos através dos catalisadores mássicos de rutênio, (SOEDE et al, 1993). No entanto, o uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado do rutênio, uma redução na quantidade a ser utilizada é economicamente vantajosa. Além disso, a possibilidade do uso de suportes, permite selecioná-los de modo que suas características favoreçam a obtenção do produto de interesse. Um exemplo é a hidrogenação parcial do benzeno em meio reacional trifásico com presença de água. Nesse

caso, o suporte, com caráter hidrofílico, pode ser importante para conseguir melhores desempenhos catalíticos.

1.3.2 - A Influência da Natureza do Suporte

Os suportes possuem diversas funções, sendo a mais importante a manutenção da área superficial específica do catalisador. O suporte ideal para um determinado catalisador é aquele cuja função é a de melhorar a dispersão das fases, e que não apresente atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis.

Para a hidrogenação parcial do benzeno, MOURA (1998) estudou a influência do suporte com catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/TiO₂ reduzidos a 573 K. As reações foram conduzidas a pressão de hidrogênio de 5 MPa, temperatura de 373 K, massa de catalisador igual a 200 mg e uma taxa de agitação de 1.500 rpm. Os resultados dos testes catalíticos revelam que o rutênio suportado em titânia apresentou maiores rendimentos do que quando suportado em alumina, independentemente da presença ou não de água no meio reacional. Contudo, segundo o autor, o desempenho superior do catalisador Ru/TiO₂ pode ser devido à sua menor porosidade frente ao sistema Ru/Al₂O₃, diminuindo assim a hidrogenação do cicloexeno no interior dos poros das partículas do catalisador.

Segundo SILVA (2000), que estudou o papel dos suportes SiO₂ e TiO₂ em catalisadores de rutênio, nas mesmas condições reacionais empregadas por MOURA (1998), o catalisador Ru/TiO₂ tem desempenho superior em relação ao catalisador Ru/SiO₂ na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os perfis de RTP obtidos indicaram que a redução da fase RuO₂ ocorreu mais facilmente quando o Ru estava suportado em SiO₂ do que em TiO₂. Ainda segundo o autor, o suporte TiO₂ estabiliza as partículas de Ru⁰, no sentido de impedir a sua oxidação, o que não ocorre no caso da sílica.

HRONEC et al (1996) também pesquisaram o efeito do suporte sobre a seletividade de cicloexeno na reação de hidrogenação do benzeno. Para isso, catalisadores de rutênio suportados em carvão e polímeros aniônicos foram preparados. As condições reacionais foram: temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 1,5 MPa, 2 mL de

benzeno, 0,75 mL de água e 200 mg de catalisador. Os resultados sugerem uma maior seletividade de cicloexeno durante a reação de hidrogenação do benzeno sobre os catalisadores suportados em resinas aniônicas, com relação aos catalisadores suportados em carvão, por apresentarem uma formação de hidrofilicidade, o que garante uma boa acessibilidade das partículas dispersas do metal dentro do suporte polimérico hidrofílico.

Estudos recentes vêm sendo realizados utilizando-se o CeO_2 como suporte do catalisador de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno. As reações ocorreram a temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa, taxa de agitação de 1.500 rpm, 25 mL de benzeno, 30 mL de água e 200 mg de massa de catalisador. A Figura 1.6 apresenta os desempenhos catalíticos obtidos para os catalisadores Ru/TiO_2 e Ru/CeO_2 . Os resultados das reações mostraram um desempenho superior para o catalisador de Ru/CeO_2 , em relação ao catalisador de Ru/TiO_2 (MOURA, 2004).

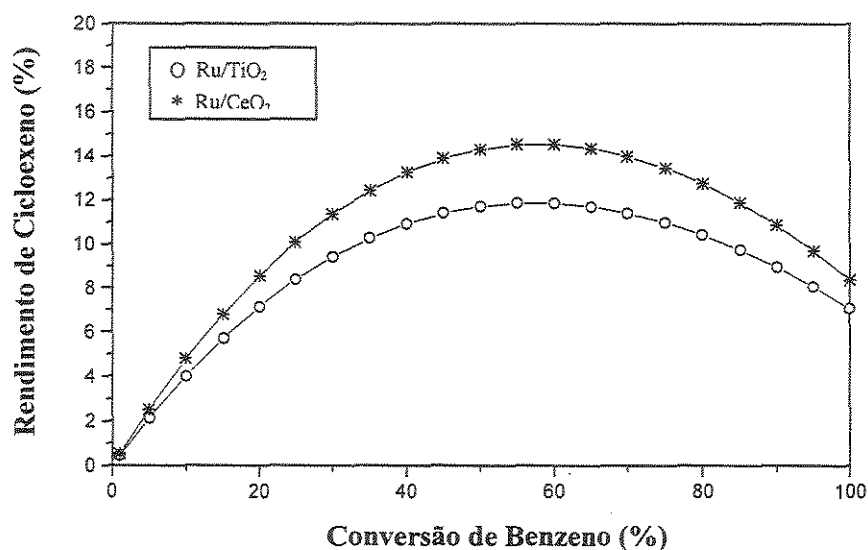


Figura 1.6 – Desempenho catalítico de catalisadores Ru/TiO_2 e Ru/CeO_2 na hidrogenação parcial do benzeno sem aditivo no meio reacional (MOURA, 2004).

1.4 - O Óxido de Cério como Suporte

A céria (CeO_2), quando utilizada como suporte de catalisadores metálicos, apresenta algumas propriedades que podem afetar a dispersão do metal, as propriedades de redução e oxidação e a interação metal-suporte (FEITOSA et al, 2002).

O CeO_2 é basicamente um óxido que contém excelentes características e propriedades redoxi, para uma redução muito rápida de Ce^{4+} à Ce^{3+} associada com a formação de oxigênio livre na superfície do sólido. [BERNAL et al (1999), SADI et al (2003) e ZONETTI (2003)]. Segundo os autores, para temperatura de redução superiores a 773 K, foram observados efeitos de desativação parcial de catalisadores suportados em CeO_2 , devidos, talvez, a interações eletrônicas metal-suporte e/ou à sinterização do óxido de cério. Uma característica importante do CeO_2 é a sua capacidade, de estocar oxigênio na presença dos metais. [ZOTIN (1995), KONDAKIDES et al (1998), SADI et al (2003) e TESCHNER et al (2001)].

Alguns autores têm observado que a redução do CeO_2 ocorre em duas etapas, ou seja, dois picos de consumo de H_2 , à aproximadamente 770 K e 1100 K, indicativos da redução de CeO_2 e Ce_2O_3 , respectivamente. Na Figura 1.7, o primeiro pico, a baixa temperatura (770 K) é devido à redução dos íons de oxigênio superficiais mais facilmente redutíveis no CeO_2 , enquanto a redução de oxigênio do volume foi sugerido como causa do pico a alta temperatura (1100 K).

Suportando-se metais nobres em CeO_2 , muda-se drasticamente o comportamento redoxi do mesmo. A adição de somente uma pequena quantidade do metal nobre efetivamente promove a redução do oxigênio de superfície, que é definida pela característica de mover ou transportar o primeiro pico do perfil de RTP para uma temperatura menor. Na Figura 1.8 pode-se observar essa característica para vários metais nobres. A quantidade de H_2 consumido neste processo é sempre maior do que a quantidade requerida para redução do metal precursor, indicando que a redução do Ce^{4+} da superfície ocorre concorrentemente à do metal à baixa temperatura.

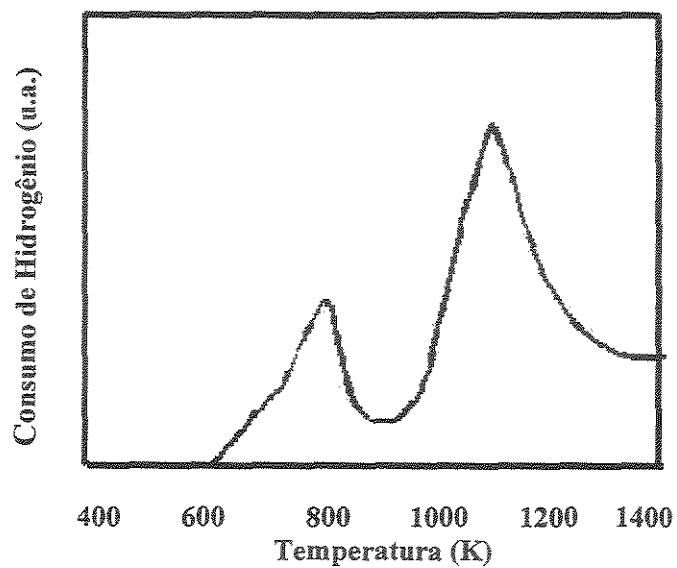


Figura 1.7 – Perfil de RTP do óxido de cério (GIORDANO et al, 1999).

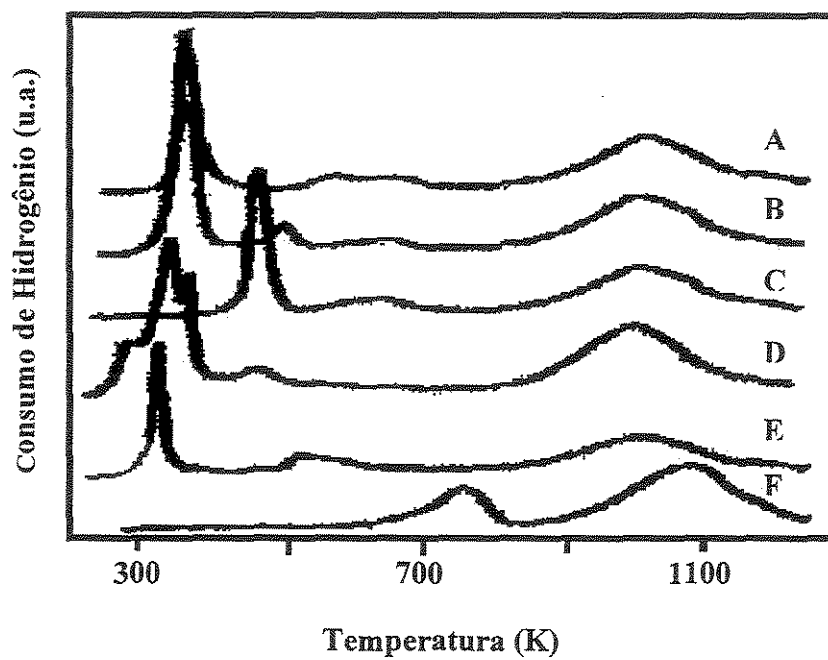


Figura 1.8 - Comparação do RTP entre o cério (F) e M/CeO_2 , onde $M = Ir$ (A), Pd (B), Pt (C), Ru (D) e Rh (E) (TROVANELLI et al, 1996).

O tipo de precursor do metal usado na preparação de sistemas M/CeO₂ influencia drasticamente a microestrutura e as propriedades dos catalisadores. Isto é geralmente devido à habilidade única da cérta para reter espécies cloradas, quando o catalisador é preparado através de um precursor metálico contendo cloreto, possivelmente devido a formação de oxicloreto de cério (Ce^{III}OCI). [KONDARIDES et al (1998), BERNAL et al (1999), KEPINSKI et al (1997) e (2000)].

Segundo ZOTIN (1996), catalisadores de Pd preparados com cérta de baixa área superficial específica (5 m²/g) foram mais ativos que os preparados com o suporte de elevada área (115 m²/g), quando empregado na reação de oxidação parcial de alcanos leves. Essas diferenças na atividade dos catalisadores foram atribuídas a uma alteração da dispersão do metal quando há modificação da área do suporte.

De modo geral, observa-se que o óxido de cério e os metais nobres estão sujeitos a interações mútuas, que dependem do metal nobre, da temperatura e da atmosfera gasosa onde o catalisador se encontra. A natureza dessa interação ainda não é bem entendida, mas as principais hipóteses são:

- 1) Formação de ligas Ce-M (onde M é um metal nobre);
- 2) Promoção de reações redox sobre o CeO₂;
- 3) Envolvimento de vacâncias aniônicas do CeO₂ na estabilização do metal nobre ou como sítios catalíticos parciais.

1.5 – Os Sais Precursores de Rutênio

As propriedades catalíticas de catalisadores metálicos geralmente dependem do método de preparação, da natureza do sal precursor e da maneira como é depositado sobre o suporte, bem como das condições de calcinação e redução. Como já mencionado anteriormente, os sais precursores utilizados na preparação dos catalisadores influenciam tanto na seletividade do produto desejado quanto na atividade catalítica da reação. O sal precursor, mesmo após as etapas de calcinação e ativação, pode deixar contaminantes sobre o catalisador, os quais poderão influenciar o desempenho catalítico do sólido. Em

particular, o cloreto, remanescente de precursores clorados, pode influenciar a dispersão metálica e a quantidade de hidrogênio adsorvido (NUNES et al, 1990). De uma forma geral, catalisadores preparados a partir de precursores clorados se apresentam mais seletivos, com relação ao caso de precursores não clorados, no caso da reação de hidrogenação parcial do benzeno.

NUNES et al (1990) estudaram a eliminação de cloreto, após as etapas de preparação de catalisadores de rutênio suportados em sílica, preparados com diferentes precursores clorados (RuCl_3 e H_2RuCl_6). Os autores observaram que o composto precursor tem grande influência sobre a descloração, sendo que para o precursor H_2RuCl_6 se tem uma maior facilidade de descloração do catalisador do que para os preparados de RuCl_3 . O desempenho catalítico dos catalisadores foi avaliado através da reação de hidrogenólise do cicloexano, a qual apresentou uma energia de ativação sensivelmente menor para o catalisador com menor grau de eliminação de cloro do que aquele com descloração total, indicando, assim, que pode haver algum efeito do cloro sobre o estado eletrônico do rutênio.

MILONE et al (1996) estudaram três diferentes sais precursores de Ru no desempenho de catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexeno. Os autores observaram que a seletividade de cicloexeno depende do precursor usado na preparação do catalisador (Tabela 1.1). Os catalisadores preparados a partir de RuCl_3 são mais seletivos do que os catalisadores preparados através de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ou $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. Assim, o melhor desempenho catalítico pode ser devido à presença de cloro residual na superfície do catalisador.

Diversas hipóteses têm sido citadas para explicar o efeito positivo da presença de cloro no aumento da seletividade, relacionadas a seguir:

- ✓ A presença de cloro residual pode modificar o estado eletrônico dos sítios ativos de rutênio, favorecendo a formação de espécies $\text{Ru}^{(\delta+)}$, o que evitaria a hidrogenação direta de benzeno a cicloexano.

- ✓ Os íons de cloro podem ocupar os sítios de rutênio com mais alta energia, restando sítios onde a dessorção de cicloexeno será mais fácil.

✓ Os íons de cloro podem aumentar a hidrofilicidade do catalisador, por interação com o hidrogênio da água, o que favorece a formação da camada de água sobre o catalisador e, conseqüentemente, pode melhorar a produção de cicloexeno.

Tabela 1.1 - Efeito da natureza dos sais precursores no desempenho catalítico de catalisadores de Ru/Al₂O₃ (MILONE et al, 1996).

Precursor	Fração mássica de Ru (%)	Seletividade de C ₆ H ₁₀ (%)
RuCl ₃	0,5	16
RuCl ₃	1	15
RuCl ₃	2	16
RuCl ₃	4	17
RuCl ₃	10	18
Ru(acac) ₃	1	10
Ru(acac) ₃	2,5	8
Ru(acac) ₃	4	11
Ru(NO)(NO ₃) ₃	1	6
Ru(NO)(NO ₃) ₃	2,5	6
Ru(NO)(NO ₃) ₃	4	7
Ru(NO)(NO ₃) ₃	20	8

1.6 – Os Promotores Adicionados ao Catalisador

A adição de promotores metálicos aos catalisadores tem por objetivo obter um material mais ativo, seletivo e estável. A principal função do promotor na reação de hidrogenação parcial do benzeno é a de melhorar o seu desempenho na produção de cicloexeno. Diversos promotores metálicos têm sido empregados em catalisadores de

rutênio para a reação de hidrogenação parcial do benzeno, tais como: Ti [ODEBRAND et al (1981), MOURA (1998)], Fe [ODEBRAND et al (1981), SILVA (2000)] e Zn [CARVALHO (1996)].

CARVALHO (1996) estudou a influência da adição de zinco a catalisadores de rutênio suportados em alumina, destinados à reação de hidrogenação parcial do benzeno sob as seguintes condições: pressão de hidrogênio de 5 MPa, temperatura de 413 K, 100 mg de massa de catalisador e 100 mL de meio reacional. O autor observou para a existência de um teor ótimo de zinco (Figura 1.9), conduziu ao maior rendimento máximo de cicloexeno (fração mássica metálica de cerca de 2,5% de Zn).

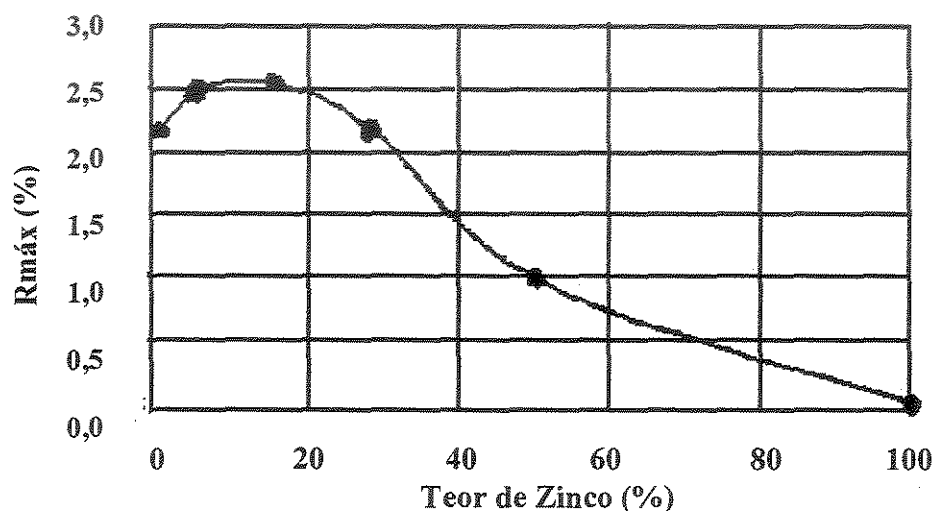


Figura 1.9 – Efeito do teor de zinco sobre o rendimento máximo de cicloexeno (CARVALHO, 1996).

Já SILVA (2000), estudou a influência dos promotores de Fe, Sn e Zn nos catalisadores de rutênio suportados em SiO_2 e Al_2O_3 , empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os testes catalíticos foram realizados à temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa e uma taxa de agitação de 1.500 rpm, em presença de água e metilcicloexano (solvente) no meio reacional. Os resultados apresentados mostram que os catalisadores aditivados com ferro e zinco são mais seletivos do que os

aditivados com estanho, o que foi atribuído ao fato de que o Fe e o Zn são os aditivos com menor afinidade eletrônica.

Por sua vez, ODENBRAND et al (1981) pesquisaram a adição de Fe e Ti a catalisadores de rutênio, que foram avaliados na reação de hidrogenação parcial do benzeno. As reações ocorreram a 398 K, pressão de H₂ de 3,52 MPa e com 0,4 g de catalisador. Os rendimentos máximos de cicloexeno obtidos para os catalisadores aditivados com Ti foram maiores do que para os aditivados com Fe, o que foi relacionado ao efeito promotor que o Ti apresentou sobre a redução do rutênio.

MOURA (2004) também estudou a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação de hidrogenação parcial do benzeno para catalisadores de rutênio suportados em Al₂O₃ e TiO₂ aditivados com Ti e lantanídeos (Eu, Sm e Yb). Os resultados revelaram que o catalisador aditivado com Ti conduziu aos maiores rendimentos de cicloexeno, independente do suporte utilizado. Tais resultados foram associados a um efeito induzido pelo Ti sobre os sítios ativos de rutênio.

1.7 - Tratamentos Térmicos dos Catalisadores

Após impregnação do agente ativo, na forma de sais metálicos ou de complexos, os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas geralmente não apresentam os sítios ativos. Para isto, é necessário que os sólidos sejam submetidos a tratamentos térmicos (ativação), que são, fundamentalmente, dois: calcinação e/ou redução. Normalmente, a etapa de calcinação é anterior à de redução, tendo como principal objetivo fixar a estrutura do precursor. No caso de precursores clorados, a calcinação diminui a quantidade de cloro proveniente dos precursores clorados, além de eliminar outros contaminantes orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores, é freqüentemente uma etapa anterior à reação e leva o sólido à sua forma ativa.

IMAMURA et al (2002), estudou o efeito da temperatura de calcinação sobre o desempenho de catalisadores de rutênio suportados em óxido de cério. Para isso, os sólidos

foram calcinados sob fluxo de ar, a diferentes temperaturas e tempos de calcinação: 773 K por 3 horas, 773 K por 1 hora e 973 K por 1 hora. Os autores concluíram que, apesar dos catalisadores possuírem os mesmos componentes, a atividade muda drasticamente dependendo do método de preparação utilizado. Os resultados de RTP obtidos sugerem que esse fato se deve à transferência de oxigênio para o Ru^0 , que pode ocorrer através da redução do RuO_2 ou do CeO_2 .

ZONETTI (2003) estudou a influência das condições de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho de catalisadores de rutênio suportados em óxido de cério, empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores foram calcinados sob ar, à temperatura de 473 K ou 673 K, e/ou reduzidos à 523 K, 773 K e 1023 K sob H_2 . A reação foi conduzida à temperatura de 273 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa, com 200 mg de massa de catalisador e uma taxa de agitação de 1.500 rpm. A autora concluiu que a etapa de calcinação, seguida ou não de redução é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico do sistema Ru/CeO_2 (Figura 1.10-catalisador 400C500R). Por sua vez, a redução direta entre temperaturas de 573 K e 773 K conduzem a catalisadores mais ativos, bem como a maiores rendimentos de cicloexeno, ao longo de toda reação (Figura 1.10-catalisador NC500R).

MOURA (1998) estudou a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação de hidrogenação do benzeno, obtida para o catalisador de Ru/TiO_2 calcinado a 573 K e reduzidos a diferentes temperaturas (423 K, 523K, 573 K, 673 K e 773 K). Como se pode observar na Figura 1.11, os maiores rendimentos foram obtidos para o sólido reduzido a 573 K (sistema $\text{Ru/TiO}_2\text{-R300}$), o que pode ser devido à formação de sítios ativos com energia apropriada para a formação do cicloexeno.

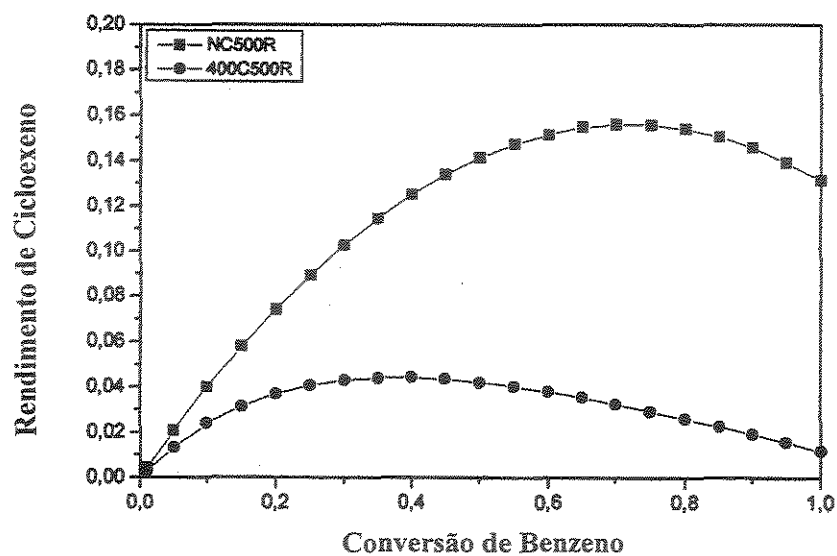


Figura 1.10 – Influência da calcinação sobre o desempenho do catalisador de Ru/CeO₂ na reação de hidrogenação parcial do benzeno (ZONETTI, 2003).

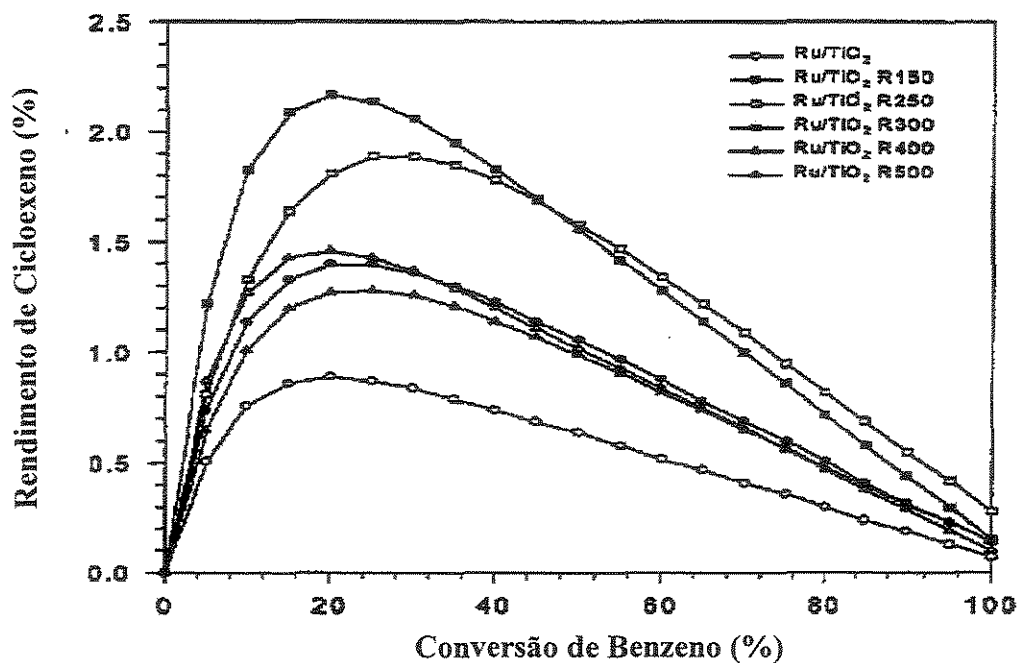


Figura 1.11 – Influência da temperatura de redução sobre o rendimento de cicloexeno do catalisador Ru/TiO₂ (MOURA, 1998).

1.8 – O Meio Reacional de Hidrogenação Parcial do Benzeno

Em geral, para a reação de hidrogenação parcial do benzeno, o meio reacional trifásico é composto por uma fase gasosa (hidrogênio), uma fase líquida, contendo substâncias orgânicas (benzeno, solventes e produtos da reação), água e aditivos inorgânicos, bem como uma fase sólida composta pelo catalisador. A seguir apresenta-se uma breve revisão sobre a influência dos principais componentes da fase líquida do meio reacional.

1.8.1 - A Presença de Água no Meio Reacional

Uma consequência direta do papel da água é que, para obter alta seletividade de cicloexeno, as partículas do catalisador precisam estar envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do cicloexeno, como também para evitar a sua adsorção (ZONETTI, 2003; STRUIJK et al, 1992). Portanto, a principal função da água é a de expelir o cicloexeno formado na superfície do catalisador, evitando assim a sua hidrogenação indesejada a cicloexano. A Figura 1.12 apresenta os perfis de concentração de hidrogênio, do benzeno e do cicloexeno durante a hidrogenação do benzeno em presença de água no meio reacional.

MERTZWEILLER et al (1994) estudaram o papel da água na reação de hidrogenação parcial do benzeno, empregando catalisadores de Ru suportado em carvão ativado ou em alumina. Os autores concluíram que na presença de água, a seletividade de cicloexeno para o catalisador suportado em carvão é diminuída para toda a faixa de conversão (Figura 1.13b), enquanto que a do catalisador suportado em alumina é aumentada para conversões elevadas. (Figura 1.13a). Estes resultados foram interpretados com base na diferença entre o caráter hidrofílico dos dois catalisadores. HRONEC et al (1995) também atribuíram o bom desempenho de seu catalisador polimérico à hidrofiliabilidade apresentada pelo mesmo.

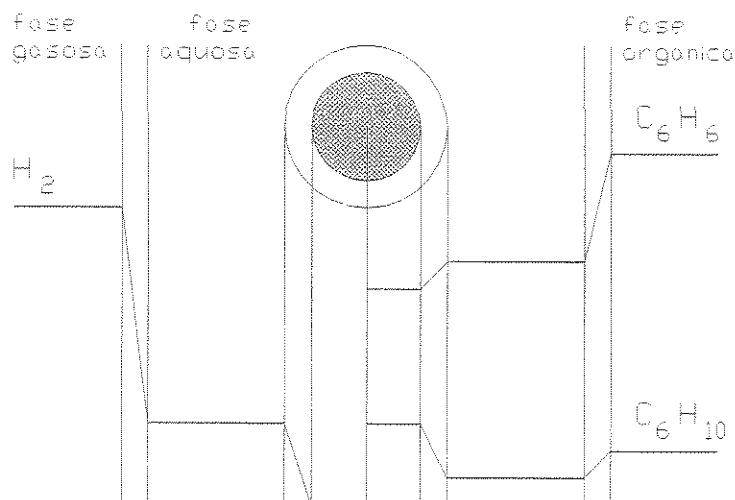


Figura 1.12 – Perfis de concentração do hidrogênio, do benzeno e do cicloexeno durante hidrogenação catalítica do benzeno em presença de água (STRUIJK et al, 1992).

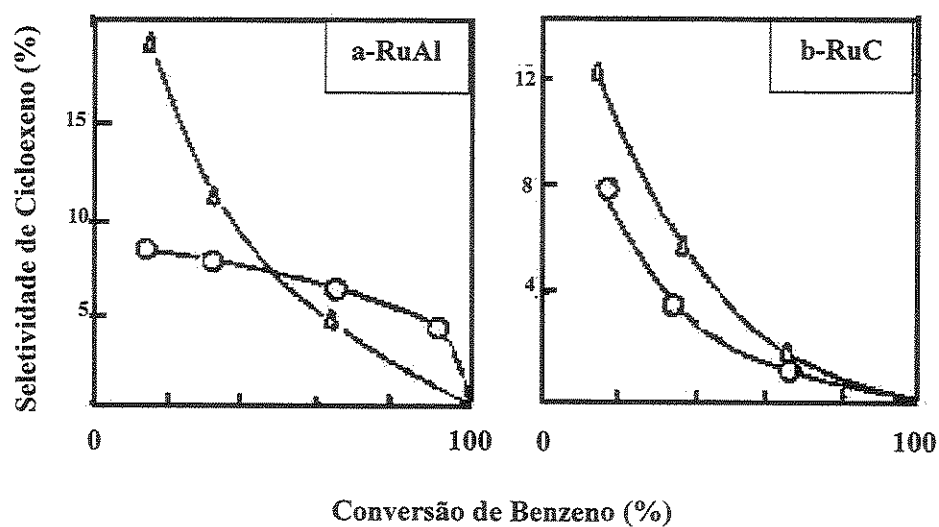


Figura 1.13 – Seletividade de cicloexeno: (Δ) sem água e (O) com água (MERTZWEILLER et al, 1994).

Outro exemplo da influência direta da água na hidrogenação parcial do benzeno é evidenciado pela pesquisa de MOURA (1998). Nela, os catalisadores de rutênio suportados em Al_2O_3 e TiO_2 foram submetidos a ensaios reacionais com e sem adição de água ao meio reacional. Como se pode observar através da Figura 1.14, a presença de água aumenta significativamente o rendimento de cicloexeno para ambos catalisadores. O autor sugere que tal alteração está associada à existência de um regime de transferência de massa do cicloexeno formado, que inibe o retorno desse produto para a superfície do catalisador, de caráter hidrofílico, acumulando-se na fase orgânica.

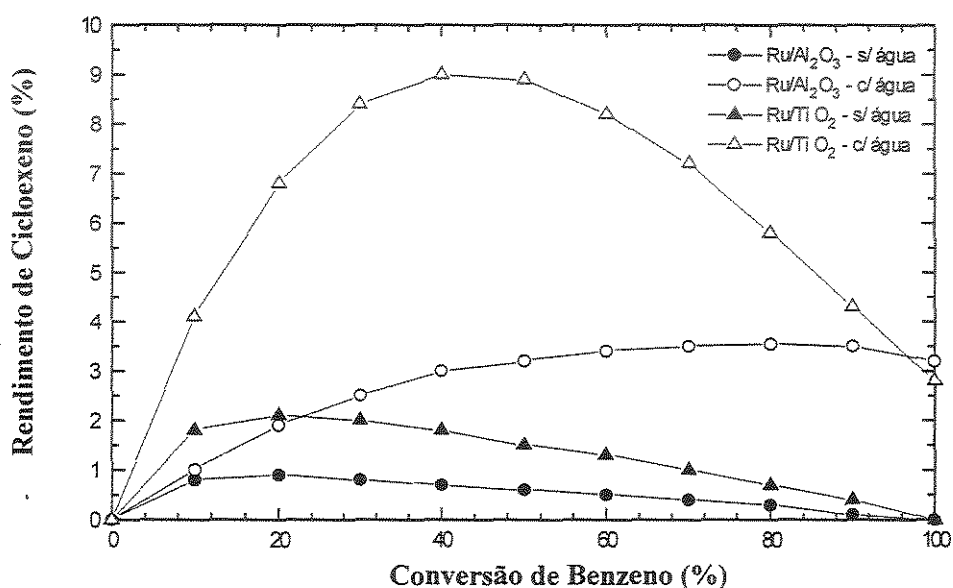


Figura 1.14 – Influência da presença de água no meio reacional sobre o rendimento de cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno (MOURA, 1998).

1.8.2 - A Presença de Aditivos no Meio Reacional

A adição de compostos inorgânicos à fase aquosa do meio reacional pode aumentar o rendimento de cicloexeno. Os compostos dissolvidos diminuem a solubilidade do hidrogênio e do benzeno na fase aquosa. Como o catalisador hidrofílico está preferencialmente localizado nesta fase aquosa, este efeito pode diminuir a adsorção do

hidrogênio e do benzeno na superfície do catalisador, favorecendo, assim, a hidrogenação parcial a cicloexeno para fase orgânica.

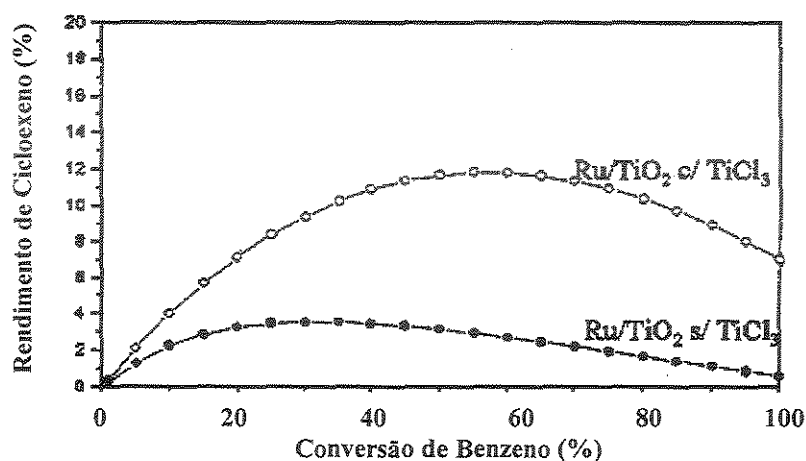
A função do sal adicionado ao meio reacional parece ser a de aumentar a hidrofilicidade do catalisador, ou de alterar a natureza das partículas hidrofóbicas para hidrofílicas. Foi também observado por alguns autores que os aditivos como FeSO_4 , FeCl_3 , TiCl_3 e O_2 (ODENBRAND et al, 1981) podem agir como venenos, bloqueando os sítios ativos desfavoráveis à produção do cicloexeno, afetando, assim, o rendimento de cicloexeno e a velocidade de hidrogenação. SOEDE et al (1993) verificaram que a adição de cátions metálicos como aditivos diminui a velocidade da reação, podendo indicar a existência do efeito dos aditivos de envenenamento dos sítios catalíticos.

RONCHIN et al (2001) estudaram a influência do procedimento de preparação e do tratamento do catalisador com aditivos na atividade catalítica e seletividade de catalisadores não reduzidos de rutênio na reação de hidrogenação do benzeno. A reação foi realizada na temperatura de 423 K e pressão de hidrogênio de 5 MPa, com uma solução aquosa contendo 0,6 mol/L de ZnO_4 . Os catalisadores preparados foram Ru (não tratado), Ru- H_2O (tratado com água por 3 horas, a 353 K) e Ru-NaOH (tratado com 0,1 mL de NaOH por 3 horas, 353 K). Os resultados mostram que a atividade catalítica e a seletividade são fortemente influenciadas pela interação da superfície Ru metálico com o NaOH durante a preparação do catalisador. Segundo os autores, essa melhora pode ser devida a um aumento da hidrofilicidade das partículas pelo tratamento com NaOH.

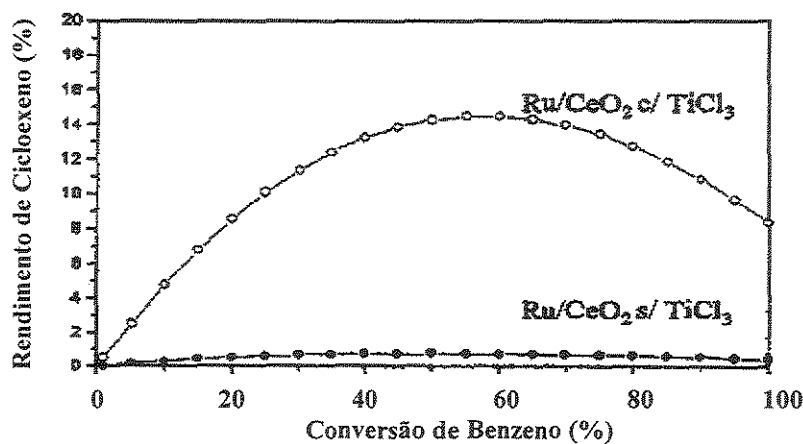
O uso das soluções aquosas de sais metálicos, para otimizar as quantidades de cicloexeno obtidas, foi estudado por STRUIJK et al (1992). Segundo os autores, a principal função do sal é aumentar a hidrofilicidade das partículas de rutênio, o que ajuda a elevar a taxa de dessorção do cicloexeno, aumentando a sua seletividade. A realização desta tarefa depende fortemente da capacidade do cátion utilizado adsorver sobre o rutênio, além da sua redutibilidade nas condições de reação. Os autores citam os sais de zinco, ferro, cobalto e níquel como sendo os mais adequados.

MOURA (2004) realizou recentemente estudos utilizando TiCl_3 como aditivo no meio reacional de hidrogenação parcial do benzeno. As reações ocorreram a 373 K de temperatura, pressão de hidrogênio de 5 MPa, taxa de agitação de 1.500 rpm, 25 mL de

benzeno, 30 mL de água e 200 mg de massa de catalisador, com catalisadores de Ru/TiO_2 e Ru/CeO_2 . Para ambos os catalisadores, os resultados apresentados na Figura 1.15 confirmam um aumento marcante do rendimento de cicloexeno induzido pelo Ti. O autor sugere que esses resultados são devidos à influência da adição de TiCl_3 sobre a taxa de adsorção do cicloexeno, que seria diminuída com relação à taxa de dessorção do produto desejado. Além do TiCl_3 , o autor também estudou o SmCl_3 , o EuCl_3 e o YbCl_3 como aditivos. Na Figura 1.16 pode-se constatar que o TiCl_3 leva a rendimentos de cicloexeno significativamente maiores que os aditivos lantanídeos.



(A) Catalisador de Ru/TiO_2



(B) Catalisador Ru/CeO_2

Figura 1.15 – Influência da adição de TiCl_3 ao meio reacional para catalisadores de Ru/TiO_2 e Ru/CeO_2 (MOURA, 2004).

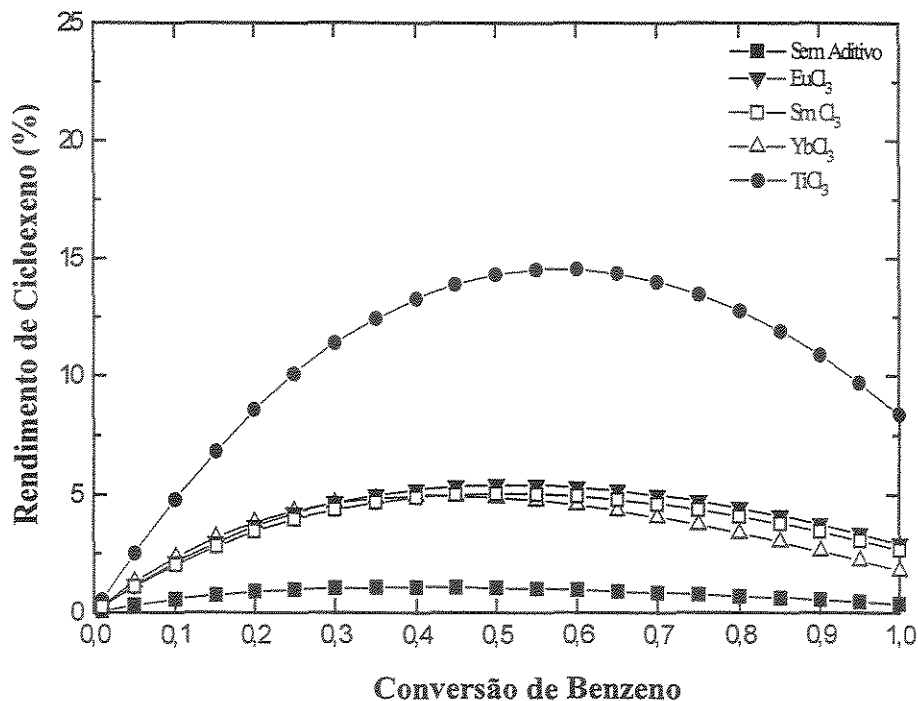


Figura 1.16 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para o catalisador Ru/CeO₂ na presença de aditivos no meio reacional (MOURA, 2004).

1.8.3 - A Presença de Solventes no Meio Reacional

Diversos trabalhos descrevem sistemas reacionais sem a presença de solventes orgânicos, mas alguns estudos utilizam solventes, principalmente álcoois e hidrocarbonetos, os quais, incorporados ao meio reacional, podem melhorar a seletividade de cicloexeno.

MERTZWEILLER et al (1993) estudaram a influência de três solventes distintos (isopropanol, octanol e metilcicloexano) no meio reacional de hidrogenação parcial do benzeno. Os autores concluíram que o efeito do solvente sobre a seletividade e a taxa de reação depende da natureza do suporte utilizado no catalisador de Ru. O solvente metilcicloexano mostrou-se superior aos álcoois isopropanol e octanol, para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/carvão.

1.9 - Influência das Variáveis de Reação

As características do meio reacional trifásico podem ser alteradas, principalmente através da manipulação de determinadas variáveis fundamentais, relatadas a seguir.

1.9.1 - Pressão de Hidrogênio

Segundo ODENBRAND et al (1981), a pressão de hidrogênio afeta diretamente tanto a taxa de reação, quanto o rendimento máximo de cicloexeno na hidrogenação catalítica do benzeno. Os estudos foram conduzidos com massa de 0,25 g de RuCl_3 hidratado, com água no meio reacional sem sais promotores, à temperatura de 317 K. Na Figura 1.17 é ilustrada a influência da pressão de hidrogênio sobre o comportamento do sistema reacional, onde são observados pontos máximos para a taxa de reação e o rendimento de cicloexeno. Segundo os autores, o rendimento máximo pode ser explicado pelo esquema reacional representado na Figura 1.1, onde uma molécula de benzeno pode reagir simultaneamente com três moléculas de hidrogênio.

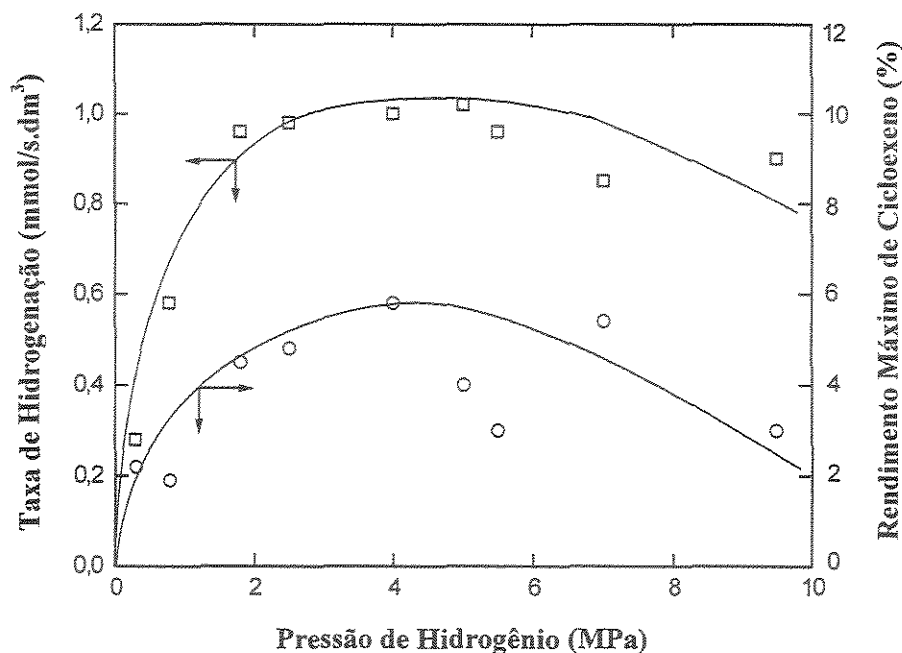


Figura 1.17 – Influência da pressão de hidrogênio na taxa de reação e rendimento de cicloexeno (ODENBRAND et al, 1981).

1.9.2 - Taxa de Agitação

A velocidade de agitação influencia o rendimento de cicloexeno e a velocidade da reação, uma vez que interfere nas etapas de transferência de massa que podem estar envolvidas no sistema reacional. As fases presentes no meio reacional podem ser o catalisador sólido, o hidrogênio gasoso e uma ou duas fases líquidas, no caso, da adição da água. A função primária da agitação é, portanto, a de aumentar as áreas interfaciais gás-líquido e líquido-líquido, aumentando dessa forma a taxa de transferência da massa do hidrogênio e do benzeno para a superfície do catalisador.

MERTZEILLER et al (1993) sugerem que uma taxa de agitação ótima é de 1.500 rpm, porque assim, evita-se a limitação a transferência de massa dos reagentes, observada quando a taxa é inferior a 1.000 rpm, bem como a degradação por atrito do catalisador acima de 2.000 rpm.

1.9.3 - Temperatura de Reação

O efeito da temperatura de reação sobre a hidrogenação parcial do benzeno foi estudado por MERTZEILLER et al (1993), onde a reação foi conduzida sob pressão de hidrogênio de 5 MPa, taxa de agitação de 1.500 rpm, com catalisador de Ru/Al₂O₃. Conforme se pode observar na Figura 1.18, os autores concluíram que o rendimento de cicloexeno aumenta de 2 % para aproximadamente 6 %, com o aumento da temperatura de 373 para 453 K.

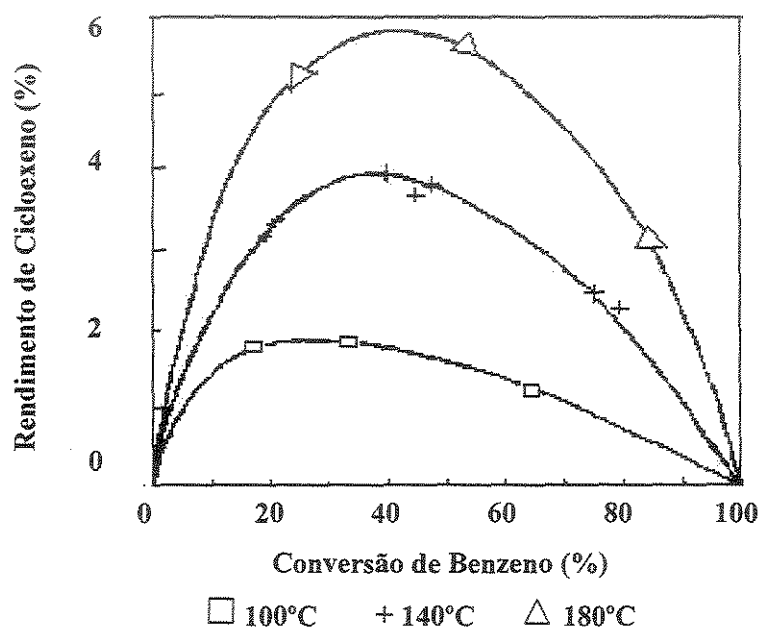


Figura 1.18 – Influência da temperatura de reação sobre o rendimento de cicloexeno (MERTZEILLER et al, 1993).

1.9.4 – Massa do Catalisador

A hidrogenação do benzeno é considerada uma reação insensível à estrutura do catalisador, ou seja, não depende do tamanho da partícula ou do seu plano cristalográfico

(FAJARDIE et al., 1996). Nessas condições, todos os átomos metálicos expostos são considerados sítios ativos podendo-se, desta forma, esperar-se um aumento linear da taxa de reação em função do aumento da carga de rutênio no catalisador, em regime cinético, sem escassez de reagente benzeno ou hidrogênio na superfície do catalisador. De fato, a grande maioria dos estudos mostra que, para a hidrogenação catalítica do benzeno em regime cinético, a taxa de reação aumenta linearmente com a massa de catalisador e também com a carga de rutênio no mesmo (ODENBRAND e LUNDIN, 1981).

1.10 – Conclusões da Revisão Bibliográfica

Em virtude da termodinâmica não ser favorável à obtenção do cicloexeno através da hidrogenação parcial do benzeno, alternativas cinéticas baseadas na utilização de catalisadores adequados tem sido bastante exploradas. Segundo a literatura, o rutênio é o metal que apresenta o melhor desempenho catalítico (atividade e seletividade) na produção de cicloexeno. Em geral, a reação de hidrogenação parcial do benzeno é conduzida em meio reacional trifásico com a presença de água e aditivo, com o intuito de aumentar a taxa de formação do cicloexeno. Contudo, cabe observar que o emprego de aditivos no meio reacional pode implicar em alguns inconvenientes, como o de provocar corrosão nos equipamentos de processo e dificultar a separação dos produtos da reação. Assim, o desenvolvimento de catalisadores hidrofílicos suportados, onde os aditivos são incorporados ao catalisador na sua preparação, aparece como uma alternativa interessante.

Vários suportes têm sido empregados na preparação de catalisadores à base de rutênio suportado, destinados à hidrogenação parcial do benzeno. Contudo, elevados rendimentos de cicloexeno foram obtidos com catalisadores suportados em CeO_2 , no caso da presença de TiCl_3 no meio reacional, quando os sólidos não sofreram o tratamento térmico de calcinação, ou seja, para os catalisadores obtidos através do tratamento de redução direta.

Os sais precursores empregados na preparação dos catalisadores de rutênio são variados, mas os precursores clorados são os que conduzem aos melhores desempenhos catalíticos na obtenção do cicloexeno.

Ainda conforme a literatura, as variáveis reacionais, como pressão de hidrogênio, temperatura de reação e taxa de agitação do meio reacional, podem influenciar, de forma decisiva, a seletividade do catalisador. Assim, para efeitos comparativos de seletividade e atividade, pode-se adotar de valores para a pressão de hidrogênio entre 2 e 5 MPa, de temperatura entre 273 e 453 K e taxa de agitação de cerca de 1.500 rpm.

Por sua vez, o aditivo Ti, quando incorporado a catalisadores à base de rutênio, pode alterar a natureza das partículas de hidrofóbicas para hidrofílicas. Contudo, além da formação de um filme aquoso ao redor das partículas de catalisador, existe ainda a possibilidade de que o aditivo modifique o Ru e/ou bloqueie sítios ativos desfavoráveis à produção de cicloexeno, o que tem feito da utilização de aditivos um procedimento bastante comum tanto na formulação de catalisadores, quanto na composição dos meios reacionais.

CAPÍTULO 2

Técnicas Experimentais

2.1 – Preparação dos Catalisadores

O sal precursor de Ru empregado para a preparação dos catalisadores foi o cloreto de rutênio III hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) da Sigma. Já o precursor de Ti empregado foi o cloreto de titânio III (TiCl_3) na forma de uma solução composta por 19 % em massa de TiCl_3 em 20 % em massa HCl. O suporte empregado foi o óxido de cério IV (CeO_2), fase fluorita, com 99,9 % de pureza e área superficial específica igual a $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$, da Aldrich Chemical Co.

Os sólidos foram preparados através da técnica de co-impregnação a seco ou incipiente. A aplicação desta técnica se deveu à sua característica fundamental de que a fase ativa depositada no suporte seja por ele retida, o que possibilita obter um teor metálico real muito próximo ao do valor desejado.

As etapas da preparação de cada catalisador seguiram um roteiro comum. Primeiramente o sal precursor de Ru e o suporte sofreram secagem prévia a 120°C por 24 horas. Então, o precursor $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ utilizado teve o seu teor de água (8,75 %) pré-determinado, através de análise termogravimétrica. A solução de impregnação foi preparada de modo a obter uma fração nominal em peso de rutênio igual a 5 % para todos os sólidos preparados, bem como o teor de Ti desejado (0,5 e 1,0 % em massa).

Em todos os casos, após a impregnação, o suporte foi deixado em repouso por 12 horas à temperatura ambiente permitindo assim que os íons se difundam no interior dos poros do suporte. Em seguida, os sólidos obtidos foram submetidos a uma secagem em estufa, por cerca de 24 horas, a 358 K. Após esta secagem, o sólido encontra-se na forma de um agregado, sendo, então, submetido a uma desagregação em gral de ágata, de modo a se apresentar novamente sob a forma de pó. Por último, os sólidos foram submetidos ao tratamento térmico de redução direta, que foi realizada com intuito de obter o elemento

ativo na forma metálica, capaz de realizar a sua função hidrogenante/desidogenante. Cabe lembrar que segundo os resultados obtidos por ZONETTI (2003), os catalisadores que não sofreram calcinação levaram a rendimentos maiores do que os calcinados. Além disso, uma temperatura de redução de 773 K conduziu aos melhores resultados. Portanto, a etapa de redução foi realizada sob fluxo constante de 40 mL/min de uma mistura contendo 2 % H_2/N_2 , com uma rampa de aquecimento de 10 K/min desde a temperatura ambiente até 773 K e tempo de redução de 180 minutos.

Ao término dessa etapa, realizou-se a passivação do catalisador, resfriando inicialmente o material sob fluxo de argônio, e deixando o oxigênio do ar entrar lentamente em contato com o sólido, por difusão na atmosfera de argônio durante 12 horas.

2.2 - Caracterização dos Catalisadores

A caracterização possui um papel fundamental para se conhecer melhor o catalisador, pois define as características físico-químicas do mesmo. A Tabela 2.1, a seguir, descreve a propriedade e o respectivo método de análise, sendo que as técnicas em destaque foram utilizadas no presente estudo.

Tabela 2.1 – Propriedades dos Catalisadores. (LE PAGE et al 1987)

<i>PROPRIEDADE</i>	<i>MÉTODO</i>
Composição química dos elementos	<i>Análise do padrão interno</i> Fluorescência de raios X Espectrometria de emissão
Natureza e estrutura das espécies químicas do catalisador	DRX Difração eletrônica NMR IR TGA
A textura do catalisador 1) Textura do suporte (porosidade, área específica, distribuição do poro) 2) Estados de dispersão de agentes ativos	<i>BET</i> Porosimetria <i>Quimissorção</i> DRX <i>Microscopia eletrônica</i>
Qualidade da superfície ativa	Quimissorção cinética Flash dessorção EPR
Propriedades eletrônicas	Condutividade Semicondutividade

2.2.1 - Área Superficial Específica

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção. A fisissorção (ou adsorção física) ocorre quando um gás (o adsorvivo) é conduzido em contato com um sólido (adsorvente), pelas forças de atração e repulsão intermolecular que são responsáveis pela condensação de vapores e o desvio da idealidade dos gases reais. Dentre os diferentes métodos de isotermas existentes, o presente estudo utiliza-se da isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a seguinte equação para representar os dados experimentais.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1)P}{C \cdot V_m \cdot P_0} \quad (2.1)$$

Onde:

$P_0 \rightarrow$ pressão de saturação do gás

$P \rightarrow$ pressão do gás na temperatura do experimento

$V \rightarrow$ volume de gás adsorvido a pressão P

$V_m \rightarrow$ volume do gás correspondente a monocamada

$C \rightarrow$ constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de V ; sendo assim, possível plotar $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ versus P , ou versus P/P_0 , e obter equação da reta $y = a \cdot x - b$, com constantes a e b dependentes apenas das constantes V_m e C . Determina-se, então, a constante V_m e o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) é obtido pela equação dos gases ideais. A área superficial é obtida por:

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (2.2)$$

Onde:

$S_g \rightarrow$ área superficial específica

$s_m \rightarrow$ área ocupada por uma molécula de gás na monocamada.

A técnica experimental empregada utilizou um medidor de área superficial modelo Gemini III 2375. O aparelho, que consiste de um método estático, utiliza o N_2 como gás de adsorção. Esta técnica baseia-se em adicionar N_2 a um tubo padrão e a outro de mesmo volume, contendo a amostra, onde ambos os tubos são resfriados até a temperatura de nitrogênio líquido (77 K), e atingirem a mesma pressão desejada, num dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N_2 e, com isso, é necessária a injeção de uma certa quantidade de N_2 , até que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

A análise de BET foi realizada para os sólidos Ru/CeO_2 , $Ru_{0,5\%}Ti/CeO_2$ e $Ru_{1\%}Ti/CeO_2$, que sofreram ou não o tratamento térmico de redução a 773 K, os quais foram previamente secos a 403 K, durante 24 horas. A adsorção de N_2 foi feita a pressões relativas variando de 0,04 até 0,35, a temperatura de 77 K, com a dessorção sendo realizada a 298 K (temperatura ambiente).

2.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X (MEV e EDX)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização que consiste em submeter feixes X de elétrons em direção à amostra, para sua interação e geração de elétrons secundários ou elétrons “back scattered” em relação ao feixe primário, os quais geram um contraste quanto à topologia da superfície dos catalisadores sobre as

características das espécies metálicas em relação a sua dispersão, tamanho dos componentes da amostra (suporte e espécies metálicas), morfologia do suporte, porosidade, composição e problemas de sinterização.

Os elétrons de baixa energia (elétrons secundários) proporcionam o contraste fotográfico, permitindo os estudos dos baixos relevos da superfície. Para que este emita elétrons é necessário vaporizar sobre ele uma fina camada de metal pesado, por exemplo, o ouro, que aumenta a capacidade de reflexão de elétrons, onde atinge ampliações de até 10^5 vezes, com ótima profundidade de foco. Enquanto isso, os elétrons de alta energia dão indicação de variação de peso atômico das espécies da superfície, sendo utilizados para a análise de EDX. Os sinais disponíveis em um microscópio eletrônico são elétrons transmitidos, elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios X.

As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV+EDX), marca Leica, modelo: LEO 440i. A etapa inicial da análise é a metalização com ouro, o qual consiste em bombardear as amostras com átomos de ouro em uma corrente de 3 MA durante 180 segundos, obtendo uma espessura de 92 Å. Após a metalização, as amostras são colocadas no porta-amostras do microscópio, onde são bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido. Os elétrons secundários são direcionados à imagem da superfície e as emissões de raios X à análise de EDX.

2.2.3 - Quimissorção de Oxigênio

Esta técnica baseia-se na determinação da dispersão e área metálica específica de catalisadores metálicos. A diferença entre esta e a discutida anteriormente (B.E.T.) reside no fato de que esta adsorção ocorre pela formação de interações gás-metal muito mais energéticas do que aquelas presentes no fenômeno de fisissorção. A quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. As entalpias de quimissorção são da mesma ordem de grandeza de uma reação

química, ocorrendo geralmente a temperaturas superiores a ponto de ebulição do gás adsorvido.

Medidas de consumo do gás são realizadas por vários métodos de adsorção de gases; métodos estáticos, tais como volumetria e gravimetria, e métodos dinâmicos baseados na condutividade térmica do gás. Os gases mais utilizados na determinação da área metálica são, geralmente, H_2 , O_2 , CO e N_2O .

O método volumétrico utilizou-se a quantidades conhecidas do adsorbato, que são introduzidas em uma célula contendo o catalisador, e a quantidade adsorvida na partícula metálica é determinada a partir da variação da pressão, a volume constante, que não está associada a expansão do gás para o volume adicional contendo a amostra. Esquematicamente, o aparelho consiste de um dispositivo de dosagem de gás, um medidor de pressão, um sistema de bombeamento, uma célula para a amostra e um forno. O catalisador é previamente tratado e submetido a vácuo e, em seguida, o sólido entra em contato com uma quantidade conhecida de gás. A quantidade de gás adsorvida é determinada por medidas de pressão em um determinado tempo até alcançar o equilíbrio de adsorção. Doses sucessivas de gases permitem determinar a quantidade de gás adsorvido.

Nas análises de quimissorção, obtém-se isotermas como resultados dos experimentos. Além da quimissorção, que forma uma monocamada adsorvida na superfície do metal, pode existir uma quimissorção adicional fraca, e para tais fatos existem dois tipos de procedimento. Quando a isoterma apresenta uma parte linear horizontal ao eixo de pressões, conforme está ilustrado na Figura 2.1 (curva a), o volume adsorvido é lido na intersecção da reta formada com o eixo do volume. Quando a isoterma não apresenta uma porção claramente linear, indicativa de saturação na monocamada, o procedimento mais adequado seria de obter a isoterma de adsorção total (curva b, Figura 2.1) seguida de uma segunda isoterma obtida após a evacuação a aproximadamente 10^{-5} mmHg durante um tempo que pode variar de 0,5 e 1 hora (curva c, Figura 2.1). A quantidade quimissorvida é a diferença entre as duas curvas.

Para partículas esféricas, relações entre dispersão metálica, área superficial e diâmetro médio das partículas podem ser determinados por suposições da natureza dos planos cristalinos na superfície do metal.

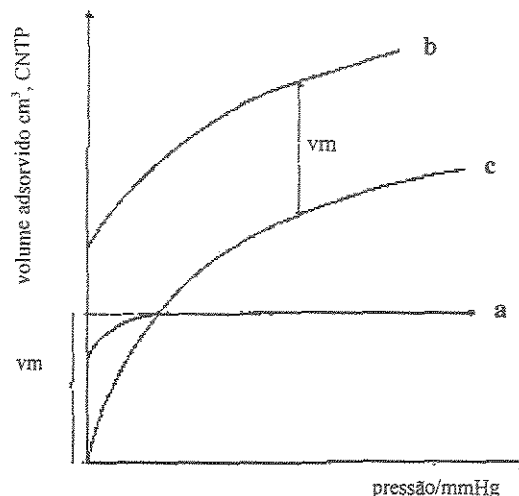


Figura 2.1 – Determinação do volume de monocamada adsorvida em dois tipos diferentes de isotermas de adsorção (IBP/Comissão de Catálise, 1995).

Com os volumes de gás obtidos para formar a monocamada (V_m), é possível obter a dispersão metálica (D) e diâmetro da partícula (d_p). A dispersão é um termo muito usado para os catalisadores metálicos, embora possa ser estendida para outros tipos de catalisadores. A dispersão é a fração de átomos na superfície, e pode ser deduzida usando relações entre a área superficial e o tamanho de partículas. As equações válidas para determinar esses parâmetros são:

$$D(\%) = \frac{\frac{V_m \cdot n}{22414 \cdot m}}{\frac{C_m}{100 \cdot M}} \quad (2.4)$$

$$d_p (m^2 \cdot g^{-1}) = 6 \frac{\left(\frac{V_m}{a_m} \right)}{D} \quad (2.5)$$

Onde:

V_m = volume da monocamada (cm^3);

m = massa da amostra (g);

n = estequiometria de quimissorção;

M = massa atômica do metal (101,07 g de Ru/mol);

a_m = área superficial ocupada por um átomo do gás a ser adsorvido (cm^2);

C_m = teor do metal no catalisador (5 %).

O aparelho utilizado para obter as isotermas foi um aparelho ASAP2000 da Micromeritics Inc. As medidas foram realizadas usando uma massa de aproximadamente 800 mg de catalisador, numa faixa de pressão de 10 até 400 mmHg, mantendo-se a temperatura constante a 300 K. Inicialmente, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo da ordem de 10^{-6} torr, na temperatura de 393 K. Posteriormente, deu-se início à etapa de quimissorção de oxigênio, onde as isotermas foram obtidas na temperatura de 299 K. Para o rutênio, o valor tabelado de a_m é $6,35 \text{ \AA}^2$ (ERTL G., et al 1997).

2.2.4 - Redução à Temperatura Programada

A redução à temperatura programada (RTP) é uma técnica empregada para a caracterização química de sólidos. A técnica tem em seu fundamento a medida do consumo de hidrogênio (agente redutor) associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mescla hidrogênio/gás inerte como agente redutor, o que possibilita a medida dos consumos de hidrogênio mediante a um detector de termcondutividade.

Na Figura 2.2 está esquematicamente representada a aparelhagem experimental empregada no presente estudo. O princípio de funcionamento, em essência, é muito simples

e envolve: um reator em forma de “U”, em quartzo, onde é colocada a amostra sólida, um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica acoplado a um registrador, para determinar a quantidade de H_2 consumido durante a redução. Inicialmente, tem-se o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido.

No caso de um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da seguinte equação:



Como o hidrogênio é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da concentração de hidrogênio presente na corrente de gás redutor (mescla H_2 /gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de hidrogênio no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de hidrogênio.

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e seus precursores, a RTP pode utilizar-se tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, como para o estudo do próprio mecanismo da redução, ao ser esta última uma etapa básica na geração, em muitos casos, do catalisador ativo a partir de seu precursor oxidado. No primeiro caso, a distribuição de espécies pode estudar-se através da associação do esquema de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra.

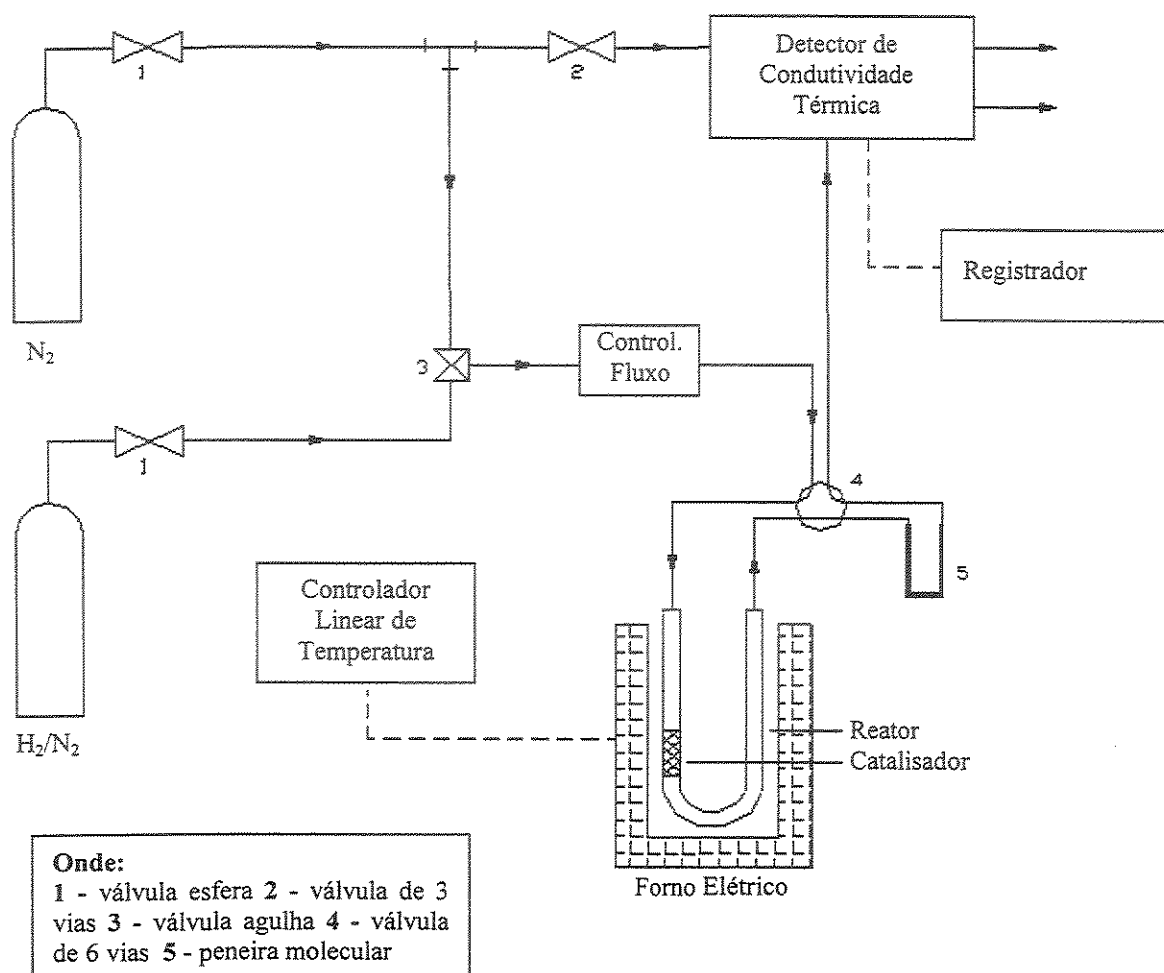


Figura 2.2- Esquema da instalação experimental para RTP.

No presente trabalho esta técnica terá como objetivo avaliar a influência do Ti sobre a redução do rutênio nos catalisadores. Os catalisadores foram analisados antes e após a etapa de redução dos mesmos, empregando-se sempre as seguintes condições:

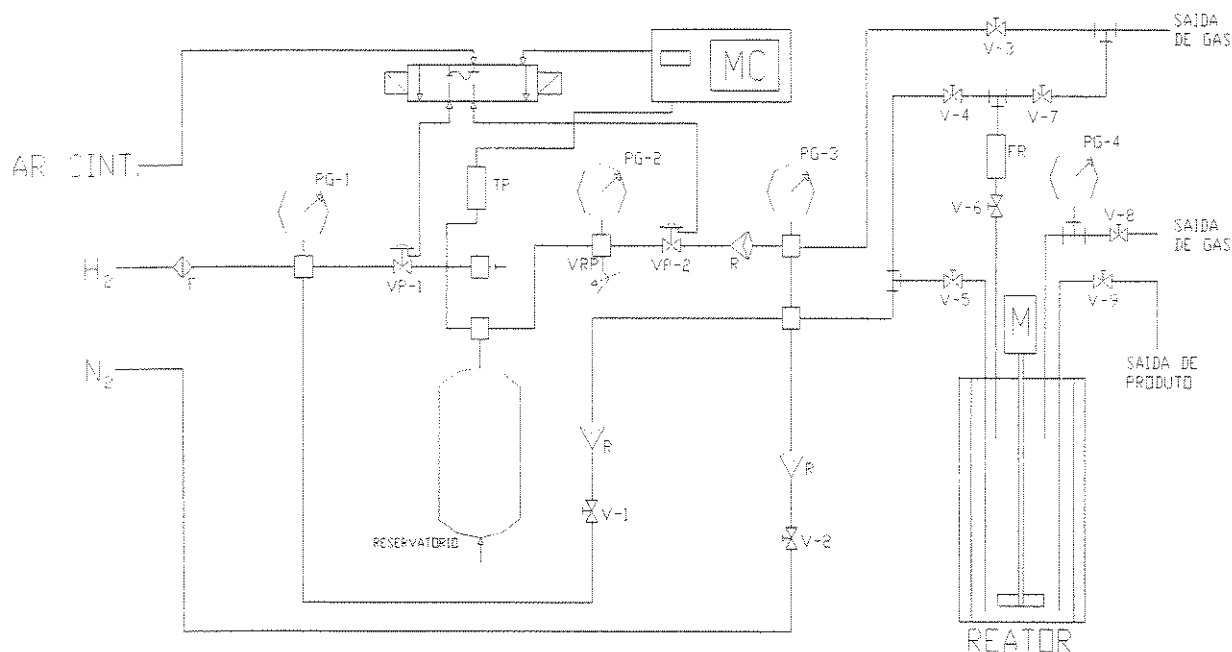
Gás redutor:	mistura 2 % H_2/N_2
Fluxo de gás redutor:	60 mL/min.
Faixa de temperatura:	298 K a 773 K
Taxa de aquecimento:	10 °C/min
Quantidade de catalisador:	50 mg

2.3 - Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno

A Figura 2.3 representa o esquema da montagem experimental dos testes catalíticos. As reações de hidrogenação do benzeno foram conduzidas num reator Parr do tipo “slurry”, com capacidade de 300 mL, no qual foi adicionado o catalisador, a água, o aditivo e o padrão interno, enquanto que o frasco de reagente continha o benzeno. O sistema foi inicialmente purgado com nitrogênio e, em seguida, com hidrogênio, para retirada total de oxigênio. A pressão de hidrogênio no reator foi mantida constante no decorrer da reação, à medida que o hidrogênio era consumido na reação, através de um tanque pulmão com pressão de H_2 superior à do reator. A temperatura dos testes catalíticos foi monitorada por um controlador de temperatura acoplado ao reator. Com o intuito de evitar a limitação da reação por transferência de massa, o sistema foi mantido sob agitação constante, a qual foi regulada através de um sistema de agitação mecânica.

Após a purga do sistema, o catalisador foi ativado *in situ* por 45 minutos à temperatura de reação. Em seguida, a válvula de admissão do reagente foi aberta, passando o benzeno rapidamente para o reator, dando assim o início da reação. O decorrer da reação de hidrogenação de benzeno foi monitorado por meio da análise de amostras do meio reacional, coletadas em intervalos periódicos de tempo, as quais foram analisadas mediante cromatografia gasosa.

O Ti foi adicionado ao meio reacional na forma de uma solução ácida composta por 19 % em peso de $TiCl_3$ em 20 % em peso de HCl da Aldrich Chemical Co. As quantidades adicionadas ao meio reacional foram 0,1 mL, 0,3 mL e 0,5 mL, sendo que para efeito comparativo, foi realizada uma reação sem a adição de Ti ao meio reacional.



- | | |
|---|---|
| PG-1 → medidor de pressão de linha | PG-2 → medidor de pressão do reservatório |
| PG-3 → medidor de alimentação do reator | VRP → válvula reguladora de pressão |
| PG-4 → medidor de pressão do reator | MC → módulo de controle |
| TP → transdutor de pressão | VP-1 e VP-2 → válvulas pneumáticas |
| M → motor para agitação dos reagentes | F → filtro de gases |
| R → válvula de retenção (evita retorno do gás) | FR → ampola do reagente |
| V-1, V-2 e V-3 → válvulas agulha do módulo de alimentação | |
| V-4, V-5, V-6, V-7, V-8 e V-9 → válvulas operacionais reator. | |

Figura 2.3 – Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos.

2.3.1 – Condições Reacionais

Todos os testes catalíticos seguiram as condições de reação resumidas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Condições da Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno.

Volume de água	30 mL
Volume do benzeno	25 mL
Volume do n-heptano	5 mL
Volume do meio reacional	60 mL
Massa do catalisador	200 mg
Taxa de agitação	1.500 rpm
Pressão de hidrogênio	5 MPa
Temperatura da reação	100 °C
Temperatura de ativação	100 °C
Tempo de ativação	45 min.

2.3.2 – Condições das Análises Cromatográficas

Amostras do meio reacional foram coletadas para a determinação das quantidades dos produtos e reagentes no decorrer da reação, em intervalos de tempo que variaram de acordo com a velocidade de consumo de hidrogênio na reação. Tais amostras foram submetidas a quantificações realizadas através da cromatografia gasosa, empregando-se um cromatógrafo modelo HP 5890 séries II da Hewlett Packard, equipado com um detector de ionização de chama (FID), com uma coluna capilar CG 151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano, com diâmetro de 0,25 mm e 25 m de comprimento. As condições das análises são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Condições das Análises Cromatográficas

Temperatura média da coluna	310 K
Temperatura do vaporizador	443 K
Temperatura do detector	273 K
Volume de amostra injetado	0,5 μ l
Gás de arraste	He
Padrão interno	n-Heptano
Tempo de análise	4,5 min

2.3.3 – Determinação da Velocidade Inicial de Reação

O esquema reacional adotado para a hidrogenação parcial do benzeno é apresentado na Figura 2.4. JOHNSON e NOWARK (1975) propuseram que as taxas de reação são de primeira ordem para as reações envolvendo o intermediário cicloexeno (r_1 e r_2) e de ordem zero para a hidrogenação direta do benzeno a cicloexano (r_3).

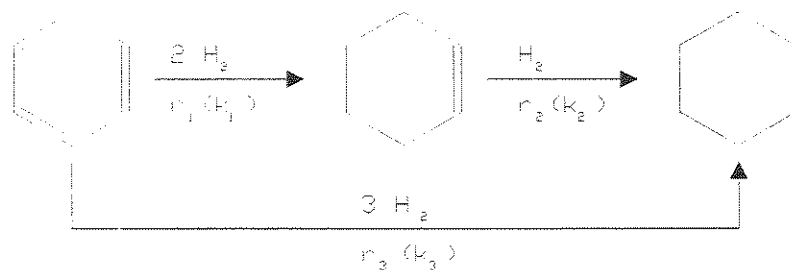


Figura 2.4 – Esquema reacional proposto para a reação de hidrogenação do benzeno.

Assim, as equações para as taxas de reação do benzeno (C_6H_6) e do cicloexeno (C_6H_{10}) seriam respectivamente:

$$\frac{-d(C_6H_6)}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_3 \quad (2.7)$$

$$\frac{-d(C_6H_{10})}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_2(C_6H_{10}) \quad (2.8)$$

Onde (C_6H_6) e (C_6H_{10}) representam, respectivamente, as concentrações de benzeno e cicloexeno, em fração molar.

A taxa inicial de reação expressa o consumo de benzeno no início da reação, podendo ser calculada por duas formas distintas: a partir do consumo de hidrogênio ao longo da reação ou da determinação das constantes cinéticas (MOURA, 1998).

a) Taxa inicial de reação a partir do consumo de hidrogênio

A determinação da taxa inicial de reação, a partir da queda de pressão de H_2 no tanque pulmão com o tempo de reação, foi feita através da derivada da curva de pressão em função do tempo (Figura 2.5), para os valores iniciais de tempo de reação.

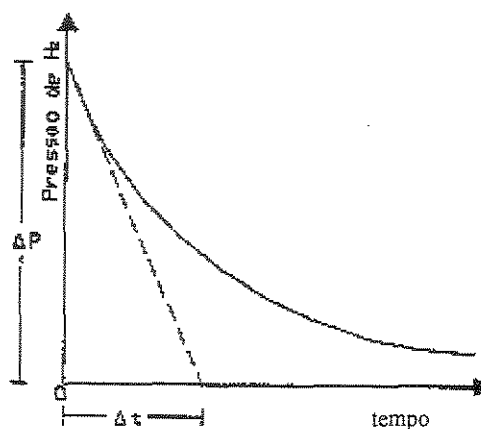


Figura 2.5 – Determinação da taxa inicial de reação a partir do consumo de hidrogênio (MOURA, 1998).

Relacionando-se a variação de pressão do tanque pulmão (ΔP_R) com o número de moles de H_2 consumidos na reação (Δn_{H_2}) pela equação dos gases ideais, obtém-se a velocidade de consumo de H_2 (v_{H_2}) por meio do quociente entre a variação do número de moles de hidrogênio num dado intervalo de tempo (Δt):

$$v_{H_2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} \quad (2.9)$$

Sendo:

$$\Delta n_{H_2} = \frac{V_R}{R.T} \cdot \Delta P_R \quad (2.10)$$

Onde:

V_{H_2} = taxa de consumo de H_2 (moles de H_2 /tempo);

V_R = volume do tanque pulmão=171,4 mL;

R = constante dos gases;

T = temperatura absoluta.

Neste caso, a aplicação da equação dos gases ideais representa uma aproximação plausível no caso estudado, pois a faixa de variação da pressão do reservatório está correspondia entre 5,0 e 9,0 MPa.

Para obter a taxa inicial de reação expressa em consumo de benzeno, foi empregado o balanço estequiométrico da reação global envolvendo o consumo de benzeno e hidrogênio, conforme a equação:

$$\Delta n_B = \frac{\Delta n_{H_2}}{3 - S} \quad (2.11)$$

Onde:

S = seletividade de cicloexeno = $\Delta n_{CHE}/\Delta n_B$;

Δn_{CHE} = variação inicial do número de moles de cicloexeno;

Δn_B = variação inicial de moles de benzeno.

Combinando as equações (2.9), (2.10) e (2.11), temos a seguinte expressão para a taxa inicial da reação:

$$v^0 = \frac{\Delta n_{H_2}^0}{(3 - S)\Delta t} \quad (2.12)$$

Onde:

v^0 = taxa inicial de reação expressa em consumo de benzeno;

S^0 = seletividade inicial em cicloexeno.

b) Taxa inicial de reação a partir da determinação das constantes cinéticas

Os valores das constantes cinéticas da reação de hidrogenação parcial do benzeno podem ser obtidos das equações (2.7) e (2.8), a partir da determinação dos parâmetros α e β , definidos como sendo: $\alpha = k_2/k_1$ e $\beta = k_3/k_1$.

O valor de α foi determinado considerando-se o ponto de máximo rendimento de cicloexeno, quando a equação (2.8) é igual a zero, obtendo-se:

$$\alpha = \frac{C_6H_6}{C_6H_{10}}, \quad \text{para } (C_6H_{10})_{\text{máximo}} \quad (2.13)$$

Por sua vez, o valor de β é determinado a partir de uma combinação das equações (2.7) e (2.8) no início da reação, quando a fração molar de cicloexeno é aproximadamente zero e a de benzeno é igual a 1.

$$\frac{1}{1+\beta} = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)}, \quad \text{para } (C_6H_6)=1 \quad (2.14)$$

Determinado α e β , pode-se obter os valores das constantes da taxa k_1 , k_2 e k_3 . Pela integração direta da equação (2.8), obtém-se:

$$\ln(1+\beta-X) = \ln(1+\beta) - k_1 t \quad (2.15)$$

Onde X é a fração molar de benzeno que reagiu (conversão), dado por:

$$X = \frac{(C_6H_6)^0 - (C_6H_6)}{(C_6H_6)^0} \quad (2.16)$$

De acordo com a equação (2.15), plotando-se o gráfico de $\ln(1+\beta-X)$ em função de t, obtém-se o valor de k_1 a partir do coeficiente angular da reta obtida, cujo coeficiente linear será $\ln(1+\beta)$. Sabendo-se que os valores de k_1 , α e β , determinam-se os valores das constantes k_2 e k_3 , obtendo-se, assim, todas as constantes cinéticas envolvidas no esquema proposto para a hidrogenação parcial do benzeno.

Por fim a taxa inicial de reação pode ser obtida pela equação (2.7) para as condições do início da reação, ou seja, quando $(C_6H_6) = 1$:

$$v^0 = \left(-\frac{d(C_6H_6)}{dt} \right)^0 = k_1 + k_3 \quad (2.17)$$

No presente estudo a taxa de reação inicial foi determinada pelo método das constantes cinéticas.

2.3.4 - Cálculo da Seletividade e do Rendimento de Cicloexeno

A seletividade de cicloexeno pode ser expressa para qualquer conversão, X , a partir de:

$$S = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)} \quad (2.18)$$

O rendimento de cicloexeno, R , também pode ser expresso para qualquer conversão, por:

$$R = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)^0} \quad (2.19)$$

Assim definimos, o rendimento e a seletividade estão relacionados por:

$$R = S.X \quad (2.20)$$

Apesar da equação (2.14) estar relacionada com a seletividade para o cálculo de β , na verdade nem sempre se tem dados confiáveis no início da reação, principalmente no

caso das reações rápidas. Na prática, os cálculos são realizados iterativamente, com os valores de β e da seletividade inicial sendo determinados inicialmente pela extrapolação ao tempo zero do ajuste linear dos pontos de seletividades para baixas conversões. O melhor ajuste da curva de rendimento em função da conversão, no entanto, é o que fornece valores de α e β finais, e da seletividade para qualquer conversão, X , que pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$S = \frac{1-X+\beta}{\alpha \cdot X} \left[\left(\frac{1-X+\beta}{1+\beta} \right)^{\alpha-1} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{\beta}{1+\beta} \right) - \frac{\alpha}{1-\alpha} \right] - \frac{\beta}{\alpha \cdot X} \quad (2.21)$$

Tendo em conta as expressões de seletividade e rendimento dadas pelas equações (2.18) e (2.19), e relacionando-as com as definições dos parâmetros α e β pelas equações (2.13) e (2.14), obtém-se as relações para o cálculo do rendimento máximo e da seletividade inicial, respectivamente:

$$\alpha = \frac{1}{R_{máx.}} \times (1-X_{máx}) \quad (2.22)$$

e

$$\frac{1}{1+\beta} = S^0 \quad (2.23)$$

Portanto, o rendimento máximo de cicloexeno e a seletividade inicial da reação são variáveis inversamente proporcionais aos valores dos parâmetros α e β , respectivamente.

Através de uma análise dos parâmetros cinéticos $\alpha=k_2/k_1$ e $\beta=k_3/k_1$, obtidos experimentalmente para cada ensaio de hidrogenação, é possível descrever melhor o comportamento dos catalisadores nos ensaios de hidrogenação do benzeno, para obtenção de cicloexeno. Sendo k_1 , k_2 e k_3 constantes aparentes da reação, estas representam: $1 - k_1$,

constante da taxa de reação global do benzeno, na fase orgânica, para cicloexeno, na fase orgânica. 2 – k_2 , constante da taxa de reação global do cicloexeno, presente na fase orgânica, para cicloexano, também na fase orgânica. 3 – k_3 constante da taxa de reação global do benzeno, na fase orgânica, para cicloexano, na fase orgânica. A constante k_1 representa, através do modelo baseado no mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 1.2), a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexeno, a dessorção do cicloexeno da superfície do catalisador e sua transferência de massa até a fase orgânica. A constante k_2 , por sua vez, representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do cicloexeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do cicloexeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e a transferência de massa do cicloexano para a fase orgânica. Já a constante k_3 , representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexano, a reação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e sua transferência para a fase orgânica.

Os parâmetros cinéticos $\alpha=k_2/k_1$ e $\beta=k_3/k_1$ representam, desta forma, relações entre a produção de cicloexano na fase orgânica sobre a produção de cicloexeno. No caso do parâmetro α , a produção de cicloexano ocorre a partir do cicloexeno na fase orgânica; no caso do parâmetro β , a produção de cicloexano ocorre diretamente a partir do benzeno na fase orgânica.

CAPÍTULO 3

Resultados Experimentais

3.1 – Características Físico-Químicas dos Catalisadores Ru.Ti/CeO₂

O estudo físico-químico dos catalisadores Ru.Ti/CeO₂ foi realizado empregando-se técnicas de caracterização física (difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura) e química (quimissorção de oxigênio e redução à temperatura programada), as quais permitiram uma interpretação mais abrangente do efeito aditivo do Ti no catalisador.

Os resultados obtidos através da caracterização dos sistemas Ru.Ti/CeO₂ são apresentados e discutidos a seguir.

3.1.1 – Estudo da Morfologia dos Catalisadores

Os valores da área superficial específica dos catalisadores reduzidos a 773 K estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Área superficial específica (S_g) dos catalisadores Ru/CeO₂.

Catalisador	S_g (m ² /g)
Ru/CeO ₂	8,0
Ru0,5%Ti/CeO ₂	22
Ru1%Ti/CeO ₂	30

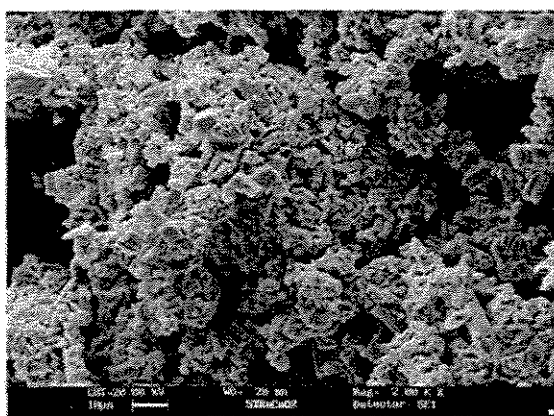
Os resultados mostram que as áreas superficiais específicas dos sólidos preparados apresentam valores relativamente baixos, entre 8,0 e 30 m²/g. A área do catalisador Ru/CeO₂ é muito próxima à do suporte CeO₂ (7,5 m²/g). Observa-se ainda que,

com a adição de Ti aos catalisadores, existe um aumento da área à medida que o teor de Ti aumenta nos mesmos, o que pode ser devido à formação de compostos de Ti, cuja identificação não foi possível no presente estudo.

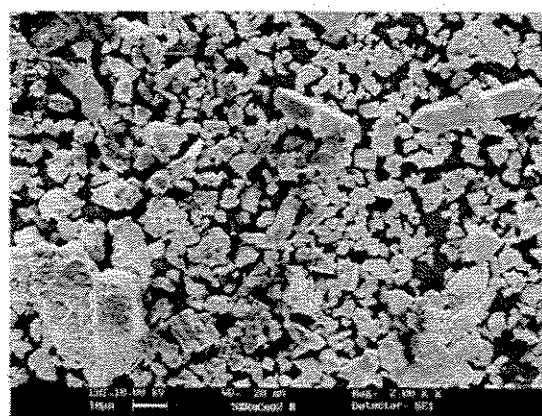
A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada à fluorescência de raios (EDX), foi empregada para estudar os catalisadores Ru/CeO₂, Ru0,5%Ti/CeO₂ e Ru1%Ti/CeO₂, com a finalidade de verificar eventuais alterações morfológicas decorrentes da adição de titânio aos mesmos.

Devido às limitações da técnica, não foi possível observar por MEV as partículas de rutênio nos sólidos Ru/CeO₂, com teor mássico metálico nominal de 5 %. No entanto, pode-se observar a morfologia do suporte.

A Figura 3.1 mostra as micrografias para os sólidos Ru/CeO₂ não reduzido (Figura 3.1 a) e reduzido a 773 K (Figura 3.1 b). A fim de realizar uma análise comparativa entre os sólidos, todas as micrografias foram obtidas com o mesmo aumento de 2.000 vezes. Pode-se observar que o sólido não reduzido (Figura 3.1 a) se apresenta na forma de pequenos cristaltos aglomerados. Após o tratamento de redução (Figura 3.1 b), o catalisador Ru/CeO₂ apresenta cristais desagregados, alguns dos quais na forma de grandes blocos. Portanto, o tratamento térmico de redução parece influenciar fortemente a morfologia do sólido Ru/CeO₂, através da sinterização do suporte CeO₂. Tal resultado está de acordo com o observado por ZONETTI (2003), também no caso de catalisadores Ru/CeO₂.



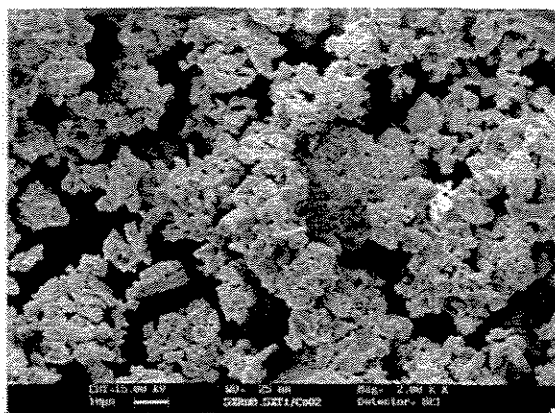
(a) Ru/CeO₂ não reduzido



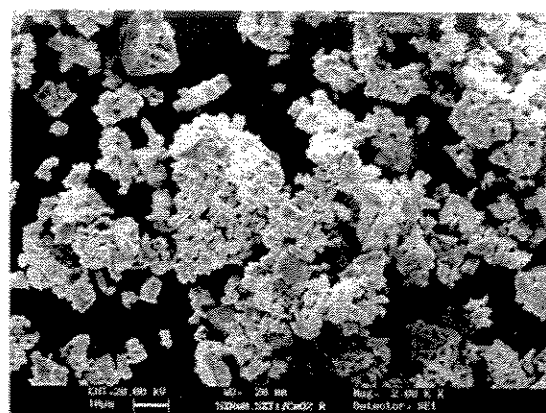
(b) Ru/CeO₂ reduzido

Figura 3.1 - Micrografias dos catalisadores Ru/CeO₂.

A Figura 3.2 mostra as micrografias dos sólidos $\text{Ru}_{0,5\%}\text{Ti}/\text{CeO}_2$ não reduzido (Figura 3.2 a) e reduzido a 773 K (Figura 3.2 b), ambas também com o aumento de 2.000 vezes. Nessas micrografias, observa-se que o sólido não reduzido (Figura 3.2 a) também se apresenta na forma de pequenos cristaltos aglomerados, de maneira semelhante ao observado para o sólido Ru/CeO_2 não reduzido (Figura 3.1 a). Neste caso, porém, mesmo após o tratamento térmico de redução (Figura 3.2 b), o sólido ainda se apresenta na forma de pequenos cristaltos aglomerados. Tais resultados sugerem que a adição de 0,5 % em peso de Ti ao sólido Ru/CeO_2 estabiliza o estado morfológico desse catalisador ao longo do processo de redução.



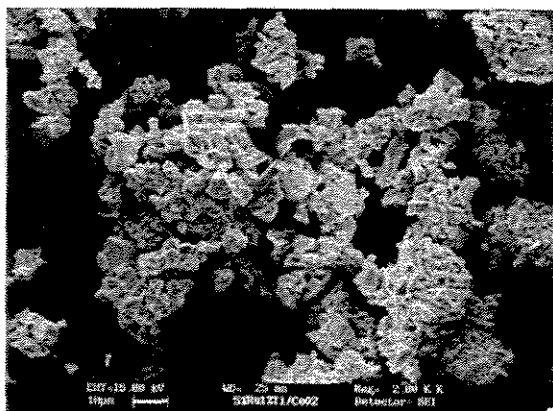
(a) $\text{Ru}_{0,5\%}\text{Ti}/\text{CeO}_2$ não reduzido



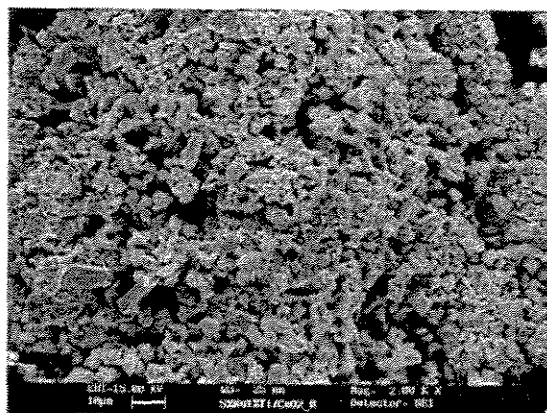
(b) $\text{Ru}_{0,5\%}\text{Ti}/\text{CeO}_2$ reduzido

Figura 3.2 – Micrografias dos catalisadores $\text{Ru}_{0,5\%}\text{Ti}/\text{CeO}_2$

A Figura 3.3 apresenta as micrografias obtidas para os sólidos $\text{Ru}_{1\%}\text{Ti}/\text{CeO}_2$ não reduzido (Figura 3.3 a) e reduzido a 773 K (Figura 3.3 b). Nesse caso, as micrografias dos sólidos apresentam uma morfologia muito semelhante com relação aos catalisadores $\text{Ru}_{0,5\%}\text{Ti}/\text{CeO}_2$ (Figura 3.2). Observa-se que para o sólido não reduzido (Figura 3.3 a) o catalisador se apresenta na forma de pequenos cristaltos aglomerados, da mesma forma que o sólido reduzido (Figura 3.3 b). Tais resultados reforçam, portanto, a suposição de que a adição de Ti ao sistema Ru/CeO_2 estabiliza a morfologia do sólido durante o tratamento de redução.



(a) Ru1%Ti/CeO₂ não reduzido



(b) Ru1%Ti/CeO₂ reduzido

Figura 3.3 – Micrografia dos catalisadores Ru1%Ti/CeO₂

3.1.2 – Composição Química dos Catalisadores

Na Tabela 3.2 estão apresentados os resultados obtidos por EDX para cada catalisador, na forma de fração mássica de cada elemento presente no sólido.

Tabela 3.2 – Composição química dos catalisadores Ru.Ti/CeO₂.

Sólidos	Frações Mássicas (%)					
	Tratamento Térmico	Ce	O	Ru	Ti	Cl
Ru/CeO ₂	NR	76	16	5,5	0,0	2,0
Ru/CeO ₂	R773	75	18	5,5	0,0	1,0
Ru0,5%Ti/CeO ₂	NR	72	19	5,3	0,6	2,4
Ru0,5%Ti/CeO ₂	R773	75	19	4,3	0,5	1,6
Ru1%Ti/CeO ₂	NR	70	22	4,3	1,2	2,2
Ru1%Ti/CeO ₂	R773	72	21	4,8	1,1	1,9

NR = sólido não reduzido

R773 = sólido reduzido a 773 K

Cabe observar que o principal componente dos catalisadores preparados é o óxido de cério, o qual é empregado como suporte (cerca de 95 % em massa). A fração mássica teórica para o óxido de cério corresponde a 81 % para o cério e 19 % para o oxigênio.

Analisando a Tabela 3.2, observa-se que os catalisadores Ru/CeO₂, Ru_{0,5}%Ti/CeO₂ e Ru₁%Ti/CeO₂ apresentam frações mássicas de cério e oxigênio muito próximas as esperadas para o CeO₂. Da mesma forma, os teores de Ru e de Ti nos sólidos, determinados experimentalmente estão próximos aos valores nominais estabelecidos para este estudo, ou seja, de 5 % em massa de Ru para os três sólidos, de 0,5 % em massa de Ti para Ru_{0,5}%Ti/CeO₂ e de 1 % em massa de Ti para Ru₁%Ti/CeO₂.

Através da Tabela 3.2, nota-se ainda a presença de cloro nos catalisadores preparados. Cabe lembrar que o cloro presente nos mesmos é oriundo dos precursores RuCl₃ e TiCl₃ empregados na etapa de preparação. Após o tratamento térmico de redução, verifica-se que a fração mássica de cloro diminui em aproximadamente 50 % para o sólido Ru/CeO₂, 33 % para o sólido Ru_{0,5}%Ti/CeO₂ e apenas 14 % para o sólido Ru₁%Ti/CeO₂. Portanto, tais resultados indicam que a adição de Ti ao catalisador dificulta a remoção de cloro durante a etapa de redução.

3.1.3 – Estudo da Formação das Fases Ativas

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) permite estudar a formação das fases ativas de catalisadores. Os perfis de RTP dos catalisadores que não sofreram redução são apresentados na Figura 3.4. Já os perfis para os catalisadores que sofreram redução prévia a 773 K são apresentados na Figura 3.5. Vale ressaltar que para todos os perfis apresentados, as escalas de consumo de H₂ são as mesmas, de modo a possibilitar comparações quantitativas.

Analisando-se inicialmente os perfis de redução obtidos para os catalisadores não reduzidos (Figura 3.4), observa-se que o sólido Ru/CeO₂ (Figura 3.4 a) apresenta um pico principal de consumo de H₂ com máximo aproximadamente a 435 K, com um ombro em torno de 405 K. Segundo ZONETTI (2003), esses picos podem corresponder à redução de

duas formas de cloreto de rutênio: o pico à temperatura mais elevada pode estar relacionado à redução do RuCl_3 em interação com o suporte, enquanto que o pico à temperatura mais baixa pode corresponder à redução do RuCl_3 em fraca interação com o CeO_2 . O perfil de RTP do sólido $\text{Ru}_{0,5\%}\text{Ti}/\text{CeO}_2$ (Figura 3.4 b) apresenta um pico principal de consumo de H_2 com um máximo à temperatura de 455 K, enquanto que para o sólido $\text{Ru}_{1\%}\text{Ti}/\text{CeO}_2$ (Figura 3.4 c), o máximo do pico se encontra à temperatura de aproximadamente 477 K.

Assim sendo, no caso da adição de titânio ao sólido Ru/CeO_2 (Figura 3.4 b e c), observa-se uma redução mais difícil do rutênio, evidenciada pelo deslocamento dos picos de consumo de H_2 para temperaturas mais elevadas. Isto pode ser devido a um possível recobrimento do Ru pelo Ti, o que poderia dificultar a redução do metal presente no sólido. Portanto, tais resultados permitem concluir que quanto maior o teor de titânio no sólido mais difícil será a redução do rutênio.

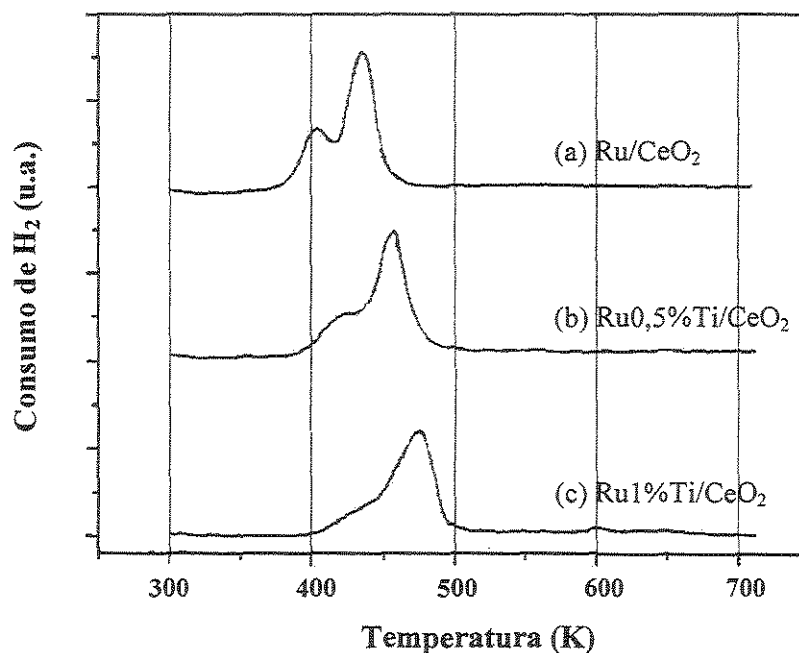


Figura 3.4 – Perfis de RTP para os catalisadores $\text{Ru.Ti}/\text{CeO}_2$ não reduzidos.

Os perfis de RTP para os catalisadores previamente reduzidos a 773 K estão representados na Figura 3.5. Para o sólido Ru/CeO_2 (Figura 3.5 a), um pico de consumo de

H₂ apresenta um máximo a 408 K, enquanto que para o sólido com 0,5% de Ti (Figura 3.5 b), o pico único é menor e apresenta um máximo à temperatura de 420 K. Por sua vez, o perfil obtido para o sólido Ru1%Ti/CeO₂ (Figura 3.5 c) se mostra distinto dos demais, por ser um pico largo e menos intenso, sugerindo uma menor quantidade de rutênio oxidado no catalisador. Assim após redução, o Ru metálico sofreria uma ligeira oxidação superficial, durante a etapa de passivação (exposição lenta ao ar atmosférico), a qual seria inibida pela adição de Ti ao catalisador Ru/CeO₂. Tais resultados levam a crer, também, que para a temperatura de redução empregada na preparação (773 K), o RuCl₃ deve ter sido totalmente reduzido a Ru⁰.

Comparando-se agora os perfis de RTP dos catalisadores não reduzidos (Figura 3.4) com os perfis dos respectivos sólidos reduzidos (Figura 3.5), verifica-se que o consumo de H₂ é significativamente menor no caso dos catalisadores reduzidos. Portanto, fica evidente que a redução do rutênio é mais fácil após o tratamento prévio de redução a 773 K. Tais resultados também estão de acordo com os obtidos por CARVALHO (1996), MOURA (1998) e SILVA (2000,) os quais estudaram catalisadores à base de Ru para a reação de hidrogenação parcial do benzeno.

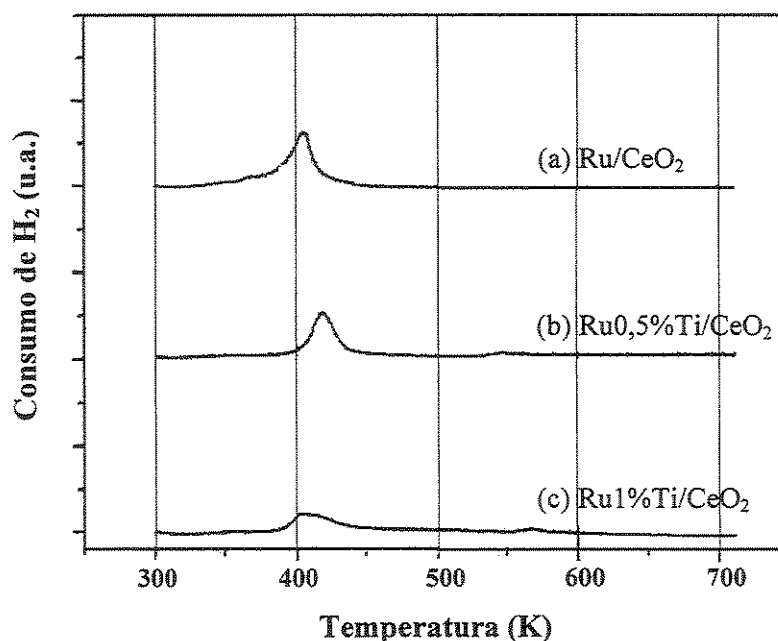


Figura 3.5 – Perfis de RTP para os catalisadores Ru.Ti/CeO₂ reduzidos a 773 K.

A quimissorção de oxigênio foi empregada para uma avaliação da dispersão da fase metálica nos catalisadores Ru.Ti/CeO₂ preparados. Isto porque segundo SILVA (2000), para catalisadores de Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ não foi possível encontrar resultados representativos, utilizando-se o gás de hidrogênio para a quimissorção. Optando, portanto, pela utilização de oxigênio nas análises, SILVA (2000) obteve resultados mais confiáveis para avaliar a dispersão do rutênio nos seus catalisadores. O autor sugere ainda que os resultados são obtidos através de uma lenta oxidação superficial do rutênio metálico. Contudo, o fenômeno de oxidação do rutênio não pode ser considerado somente para adsorção na monocamada, como acontece no caso do hidrogênio. Portanto, os valores dos volumes de oxigênio adsorvidos devem fornecer valores aproximados da dispersão do metal, permitindo apenas uma comparação entre a dispersão nos diferentes sistemas estudados.

Por sua vez, Reyes (2001) estudou a influência dos gases hidrogênio e oxigênio quando empregados na quimissorção com catalisadores de Pt e Rh em distintos suportes sólidos. Nesse caso, o autor também obteve melhores resultados com a adsorção realizada sob fluxo de gás oxigênio.

No presente caso, porém, deve-se lembrar que pode ocorrer a adsorção de O₂ no suporte CeO₂ dos catalisadores. Segundo ZOTIN (1995), o CeO₂ possui a característica de interagir com o H₂, com o CO, formando espécies carbonatos e bicarbonatos, e também com o O₂, dependendo do estado inicial da superfície e do tratamento efetuado no suporte, podendo formar espécies do tipo peróxidos e superóxidos.

Portanto, a análise de quimissorção de oxigênio foi realizada com intuito de realizar um estudo comparativo da influência da adição de titânio nos catalisadores, apesar dos problemas citados.

Os valores do volume de oxigênio adsorvido nas partículas dos catalisadores Ru/CeO₂, Ru_{0,5%}Ti/CeO₂ e Ru_{1%}Ti/CeO₂, reduzidos a 773 K, estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Volumes de oxigênio quimissorvido (V_{O_2}) nos catalisadores Ru.Ti/CeO₂.

Catalisador	V_{O_2} (cm ³ /gcat)
Ru/CeO ₂	0,19
Ru0,5%Ti/CeO ₂	0,02
Ru1%Ti/CeO ₂	0,00

Conforme se pode observar, os catalisadores aditivados com titânio apresentam uma acentuada diminuição na capacidade de adsorção de oxigênio. Tal resultado pode estar associado a uma diminuição da capacidade de estocagem de O₂ pelo CeO₂, induzida pela presença de Ti. Contudo, pode-se também supor que adição de Ti diminui a quimissorção de oxigênio sobre as partículas de rutênio, através de uma interação Ru-Ti, na qual o Ti inibiria a oxidação do metal, o que está de acordo com os resultados obtidos por RTP. No entanto, não se pode descartar a possibilidade desse efeito ser devido ao aumento do cloro residual ligado ao metal, conforme indicam os resultados da análise química por EDX. Esse efeito do Ti sobre a quimissorção do Ru também foi observado por MOURA (1998) em seus estudos.

Vale ressaltar que, face aos baixos valores obtidos para a quimissorção de O₂ nos catalisadores aditivados com Ti, não foi possível estimar o diâmetro de partícula metálica e nem a dispersão do rutênio em tais sistemas.

3.2 – Desempenho Catalítico na Hidrogenação do Benzeno

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para os desempenhos catalíticos dos sólidos Ru.Ti/CeO₂ na reação de hidrogenação do benzeno.

Para possibilitar uma melhor análise dos desempenhos observados, os resultados dos testes catalíticos foram divididos nos quatro itens seguintes:

3.2.1 – Desempenho sem adição de Ti ao meio reacional;

3.2.2 – Desempenho para a adição de 0,1 mL da solução de TiCl₃ ao meio reacional;

3.2.3 – Desempenho para a adição de 0,3 mL da solução de TiCl₃ ao meio reacional;

3.2.4 – Desempenho para a adição de 0,5 mL da solução de TiCl₃ ao meio reacional.

Na sequência do item 3.2.4, os resultados são combinados de modo a permitir uma melhor visualização dos efeitos da adição de Ti ao meio reacional (item 3.2.5) e ao catalisador (item 3.2.6).

3.2.1 – Desempenho sem Adição de Ti ao Meio Reacional

A Figura 3.6 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação (conversão de benzeno), obtida para os catalisadores Ru.Ti/CeO₂ sem adição de Ti ao meio reacional.

Conforme se pode observar na Figura 3.6, o catalisador Ru1%Ti/CeO₂ é o que apresenta os maiores rendimentos de cicloexeno durante toda reação. Já com o catalisador Ru0,5%Ti/CeO₂ se obteve rendimentos mais baixos, enquanto que o catalisador Ru/CeO₂ conduziu aos menores rendimentos.

Portanto, os resultados revelam que a adição de Ti ao catalisador Ru/CeO₂ aumenta o rendimento de cicloexeno ao longo de toda reação, no caso da ausência do aditivo Ti no meio reacional.

Tal efeito promotor do Ti sobre o rendimento de cicloexeno pode ser devido à existência de uma interação do Ti com o Ru, diminuindo a força de adsorção do cicloexeno e, conseqüentemente, a sua hidrogenação indesejável a cicloexano. No entanto, não se pode descartar a possibilidade de que o aumento do teor de cloro no catalisador, induzido pela adição de Ti (observado por EDX), favoreça a formação do produto desejado.

Os resultados obtidos podem ser também devidos a uma interação do Ti com o Ru, a qual diminuiria o recobrimento da superfície catalítica pelo hidrogênio, diminuindo a função hidrogenante do catalisador e, conseqüentemente, a taxa de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano. Deve-se ainda considerar uma possível interação do Ti com o Ru e/ou com o suporte CeO₂, aumentando a hidrofiliicidade do catalisador Ru/CeO₂.

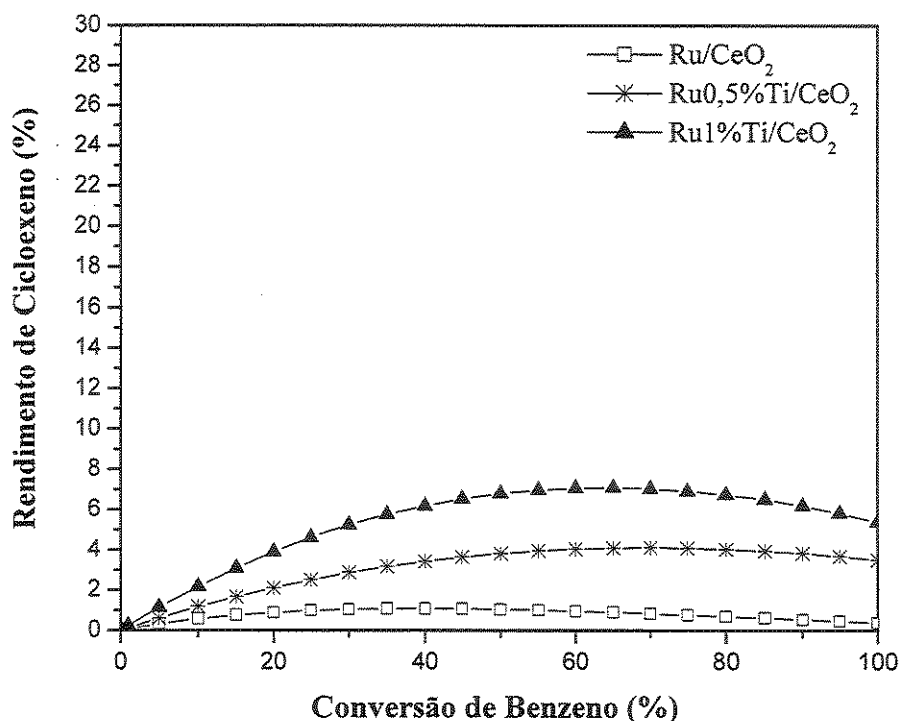


Figura 3.6 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação sem adição de Ti ao meio reacional.

Os valores dos rendimentos máximos de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$), taxas iniciais (V_0), seletividades iniciais de cicloexeno (S_0) e conversões de benzeno em $R_{\text{máx}}$ ($X_{\text{máx}}$), obtidos com os catalisadores Ru.Ti/CeO₂, para o caso da ausência do aditivo Ti no meio reacional, estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Desempenho dos catalisadores Ru.Ti/CeO₂ sem adição de Ti ao meio reacional.

Catalisador	$R_{\text{máx}}$ (%)	V_0 (mmolBz/L.min.gcat)	S_0 (%)	$X_{\text{máx}}$ (%)
Ru/CeO ₂	1	11	8	40
Ru0.5%Ti/CeO ₂	4	136	14	70
Ru1%Ti/CeO ₂	7	72	26	65

$R_{\text{máx}}$ = rendimento máximo de cicloexeno

V_0 = taxa inicial de consumo de Benzeno

S_0 = seletividade inicial de cicloexeno

$X_{\text{máx}}$ = conversão de benzeno em $R_{\text{máx}}$

No que se refere à atividade catalítica, a taxa inicial de reação do sistema Ru/CeO₂, igual a 11 mmolH₂/L.min.g_{cat}, é significativamente aumentada com a adição de 0,5 % de Ti ao catalisador, passando a 136 mmolH₂/L.min.g_{cat} para Ru0,5%Ti/CeO₂. Este aumento pode ser devido ao efeito promotor do Ti, estabilizando a morfologia do catalisador Ru.Ti/CeO₂ ao longo do processo de redução, conforme observado através de MEV. Além disso, pode-se ter também um efeito promotor do Ti, inibindo a oxidação do Ru, conforme observado através de RTP e, principalmente, por meio dos ensaios de quimissorção de O₂. No entanto, com o aumento do teor de Ti no catalisador (Ru1%Ti/CeO₂), a taxa inicial diminui para 72 mmolH₂/L.min.g_{cat}, com relação ao sistema Ru0,5%Ti/CeO₂, permanecendo maior que no caso do sistema sem aditivo (Ru/CeO₂). Esta diminuição pode ser devida ao recobrimento do Ru metálico pelo Ti, diminuindo a disponibilidade de sítios ativos para a hidrogenação.

Através da Tabela 3.4, pode-se observar ainda que a seletividade inicial do catalisador Ru/CeO₂ é aumentada com adição de Ti, passando de 8 % com Ru/CeO₂ para 14 % com Ru0,5%Ti/CeO₂ e para 26 % com Ru1%Ti/CeO₂, de modo análogo ao observado para o rendimento máximo de cicloexeno.

Por sua vez, neste caso, o valor da conversão de benzeno, relativa ao rendimento máximo, aumenta com a adição de Ti ao catalisador desde 40 % para o sólido Ru/CeO₂ para cerca de 70 % para os sólidos com Ti (Ru0,5%Ti/CeO₂ e Ru1%Ti/CeO₂).

3.2.2 – Desempenho para a Adição de 0,1 mL da Solução de TiCl₃ ao Meio Reacional

A Figura 3.7 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação (conversão de benzeno), obtida para os catalisadores Ru.Ti/CeO₂ quando da adição de 0,1 mL da solução ácida de TiCl₃ ao meio reacional.

Através da Figura 3.7, pode-se observar que o catalisador Ru1%Ti/CeO₂ é o que apresenta os maiores rendimentos de cicloexeno, no decorrer de toda reação. Por sua vez, o catalisador Ru0,5%Ti/CeO₂ apresentou rendimentos mais baixos, enquanto que o catalisador Ru/CeO₂ leva aos menores rendimentos de cicloexeno. Portanto, os resultados revelam que, assim como no caso da ausência de Ti no meio reacional, a adição de Ti ao sistema Ru/CeO₂ conduziu a rendimentos de cicloexeno mais elevados, também, neste caso da presença de TiCl₃ no meio reacional.

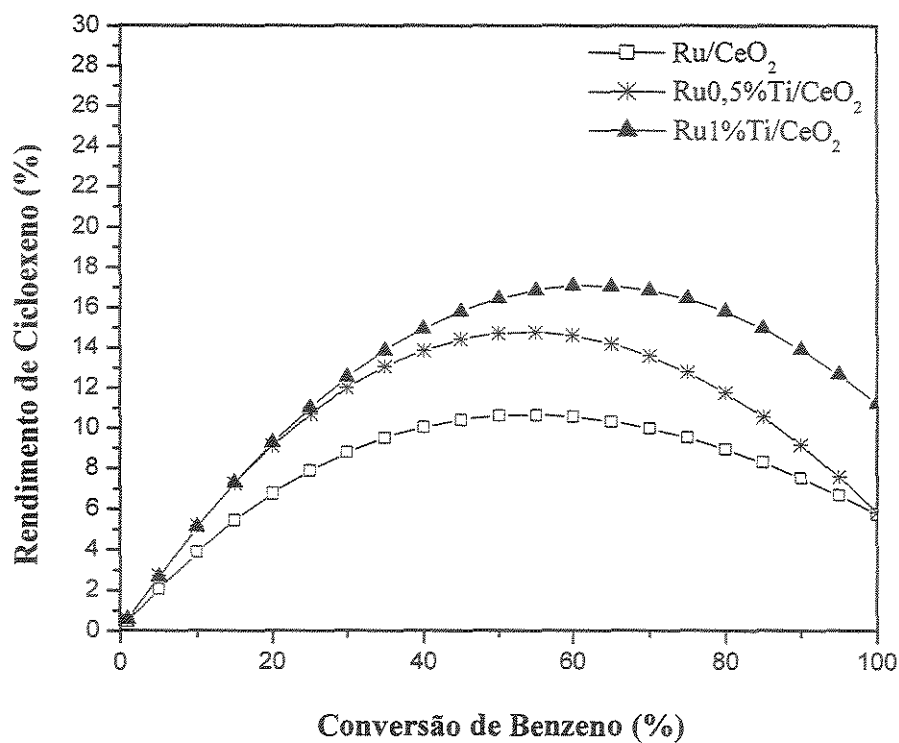


Figura 3.7 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para a adição de 0,1 mL da solução de TiCl₃ ao meio reacional.

Os valores dos rendimentos máximos de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$), taxas iniciais (V_0), seletividades iniciais de cicloexeno (S_0) e conversões de benzeno em $R_{\text{máx}}$ ($X_{\text{máx}}$) obtidos com os catalisadores Ru.Ti/CeO₂, para o caso da adição de 0,1 mL da solução ácida de TiCl₃ no meio reacional, estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Desempenho dos catalisadores Ru.Ti/CeO₂ com a adição de 0,1 mL da solução de TiCl₃ ao meio reacional.

Catalisador	R _{máx} (%)	V ₀ (mmolBz/L.min.gcat)	S ₀ (%)	X _{máx} (%)
Ru/CeO ₂	11	127	37	60
Ru0,5%Ti/CeO ₂	15	98	43	55
Ru1%Ti/CeO ₂	17	43	55	60

R_{máx} = rendimento máximo de cicloexeno

V₀ = taxa inicial de consumo de Benzeno

S₀ = seletividade inicial de cicloexeno

X_{máx} = conversão de benzeno em R_{máx}

No que se refere à atividade catalítica, a taxa inicial de reação do sistema Ru/CeO₂ (127 mmolH₂/L.min.g_{cat}) é diminuída com a adição de 0,5 % de Ti ao catalisador (98 mmolH₂/L.min.g_{cat} para Ru0,5%Ti/CeO₂). A taxa inicial de reação é ainda mais diminuída com a adição de 1 % de Ti ao catalisador (43 mmolH₂/L.min.g_{cat} para Ru1%Ti/CeO₂), quando comparada aos sistemas Ru/CeO₂ e Ru0,5%Ti/CeO₂.

Através da Tabela 3.5, pode-se observar ainda que a seletividade inicial do catalisador Ru/CeO₂ é aumentada com a adição de Ti ao sólido, passando de 37 % com Ru/CeO₂ para 43 % com Ru0,5%Ti/CeO₂ e para 55 % com Ru1%Ti/CeO₂.

Por sua vez, neste caso, a presença de Ti no catalisador praticamente não modificou o valor da conversão de benzeno relativa ao rendimento máximo, permanecendo o valor em torno de 60 % para os três catalisadores (Ru/CeO₂, Ru0,5%Ti/CeO₂ e Ru1%Ti/CeO₂).

3.2.3 – Desempenho para a Adição de 0,3 mL da Solução de TiCl_3 ao Meio Reacional

A Figura 3.8 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação (conversão de benzeno), obtida para os catalisadores Ru.Ti/CeO_2 quando da adição de 0,3 mL da solução ácida de TiCl_3 ao meio reacional.

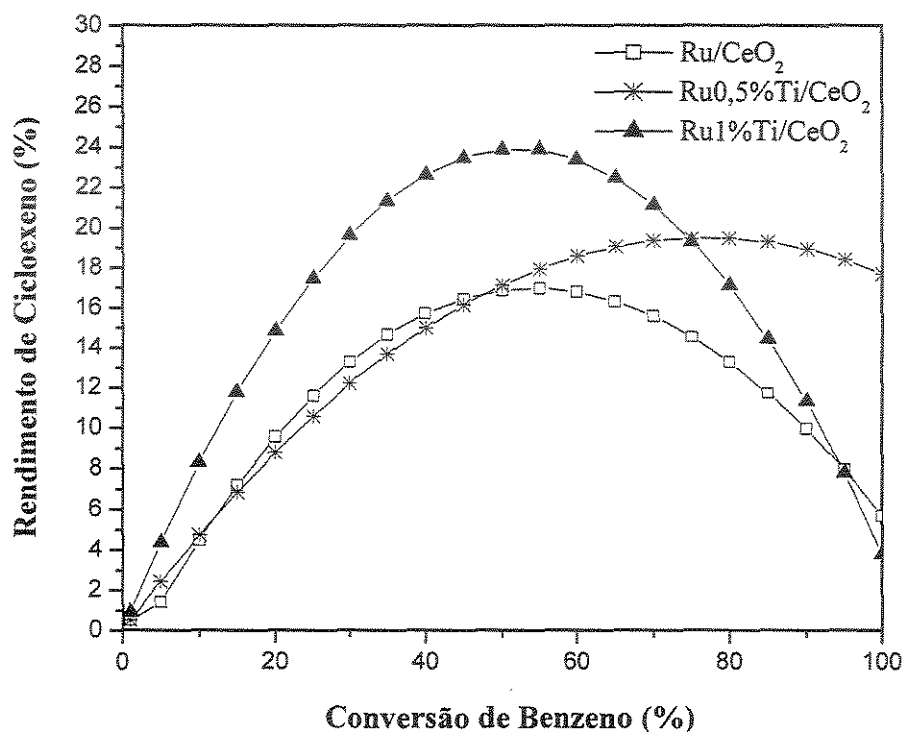


Figura 3.8 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para a adição de 0,3 mL da solução de TiCl_3 ao meio reacional.

Conforme se pode observar pela Figura 3.7, o catalisador Ru1\%Ti/CeO_2 é o que apresenta os maiores rendimentos de cicloexeno até conversões de cerca de 80 %. Por sua vez, o catalisador Ru0,5\%Ti/CeO_2 apresentou rendimentos mais baixos até essa conversão, sendo mais seletivo acima de 80 % de conversão de benzeno, enquanto que com o catalisador Ru/CeO_2 se obteve os menores rendimentos.

Portanto, estes resultados confirmam a tendência de que a adição da Ti ao sistema Ru/CeO₂ aumenta o rendimento de cicloexeno, também no caso da adição de 0,3 mL da solução ácida de TiCl₃ ao meio reacional.

Os valores dos rendimentos máximos de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$), taxas iniciais (V_0), seletividades iniciais de cicloexeno (S_0) e conversões de benzeno em $R_{\text{máx}}$ ($X_{\text{máx}}$) obtidos com os catalisadores Ru.Ti/CeO₂, para o caso da adição de 0,3 mL da solução ácida de TiCl₃ ao meio reacional estão apresentados na Tabela 3.6.

No que se refere à atividade catalítica, a taxa inicial de reação do sistema Ru/CeO₂ (54 mmolH₂/L.min.g_{cat}) é diminuída com a adição de 0,5 % de Ti ao catalisador (36 mmolH₂/L.min.g_{cat} para Ru0,5%Ti/CeO₂). No entanto, com o aumento do teor de Ti no catalisador (Ru1%Ti/CeO₂), a taxa inicial é aumentada significativamente (128 mmolH₂/L.min.g_{cat}) com relação aos sistemas Ru0,5%Ti/CeO₂ e Ru/CeO₂.

Através da Tabela 3.6, pode-se observar ainda que a seletividade inicial do catalisador Ru/CeO₂ é aumentada com a adição de Ti, passando de 50 % com Ru/CeO₂ para 67 % com Ru0,5%Ti/CeO₂ e para 89 % com Ru1%Ti/CeO₂.

Tabela 3.6 – Desempenho dos catalisadores Ru.Ti/CeO₂ com a adição de 0,3 mL da Solução de TiCl₃ no meio reacional.

Catalisador	$R_{\text{máx}}$ (%)	V_0 (mmolBz/L.min.g _{cat})	S_0 (%)	$X_{\text{máx}}$ (%)
Ru/CeO ₂	17	54	50	55
Ru0.5%Ti/CeO ₂	20	36	67	75
Ru1%Ti/CeO ₂	24	128	89	50

$R_{\text{máx}}$ = rendimento máximo de cicloexeno

V_0 = taxa inicial de consumo de Benzeno

S_0 = seletividade inicial de cicloexeno

$X_{\text{máx}}$ = conversão de benzeno em $R_{\text{máx}}$

Por sua vez, neste caso, o valor da conversão de benzeno relativa ao rendimento máximo, permaneceu em cerca de 50 % para os sólidos Ru/CeO₂ e Ru1%Ti/CeO₂. Um

aumento para cerca de 75 % é observado para a adição de 0,5 % em peso de Ti ao catalisador ($\text{Ru}0,5\%\text{Ti}/\text{CeO}_2$)

3.2.4 – Desempenho para a Adição de 0,5 mL da Solução de TiCl_3 ao Meio Reacional

A Figura 3.9 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação (conversão de benzeno), obtida para os catalisadores $\text{Ru.Ti}/\text{CeO}_2$ quando da adição de 0,5 mL da solução ácida de TiCl_3 ao meio reacional.

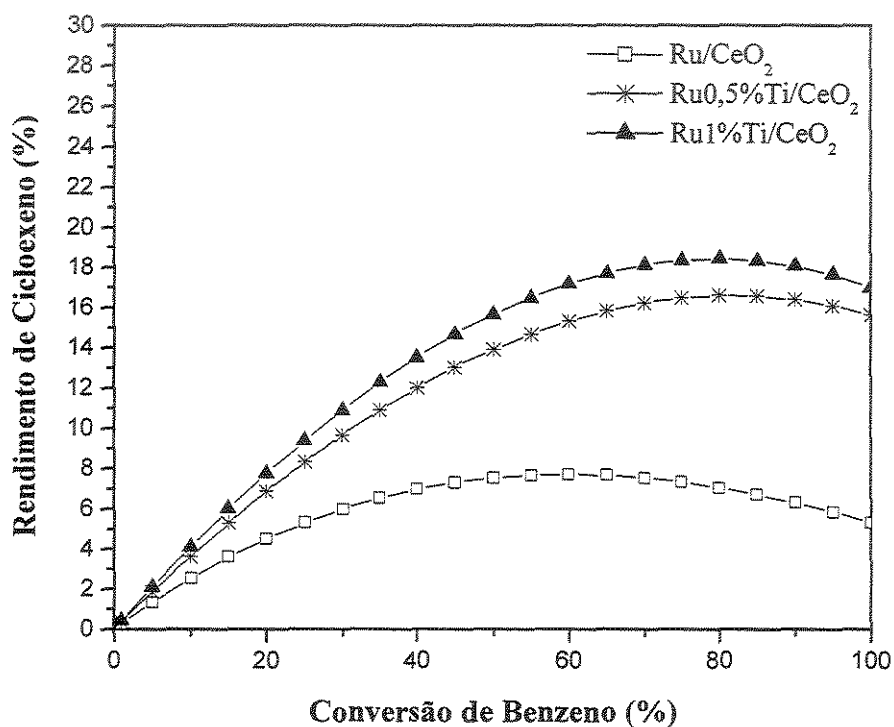


Figura 3.9 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação em presença de 0,5mL de TiCl_3 ao meio reacional.

Conforme se pode observar pela Figura 3.9, o catalisador Ru1%Ti/CeO₂ é o que apresenta os maiores rendimentos de cicloexeno no decorrer de toda reação. Por sua vez, o catalisador Ru0,5%Ti/CeO₂ apresentou rendimentos mais baixos, enquanto que com o catalisador Ru/CeO₂ se obteve rendimentos significativamente menores.

Portanto, estes resultados também confirmam que a adição de Ti ao sistema Ru/CeO₂ aumenta, de forma marcante, o rendimento de cicloexeno ao longo de toda reação, também no caso da adição de 0,5 mL da solução ácida de TiCl₃ ao meio reacional.

Os valores dos rendimentos máximos de cicloexeno (R_{\max}), taxas iniciais (V_0), seletividades iniciais de cicloexeno (S_0) e conversões de benzeno em R_{\max} (X_{\max}) obtidos com os catalisadores Ru.Ti/CeO₂, para o caso da adição de 0,5 mL da solução ácida de TiCl₃ ao meio reacional, estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Desempenho dos catalisadores Ru.Ti/CeO₂ com adição de 0,5 mL da Solução de TiCl₃ no meio reacional.

Catalisador	R_{\max} (%)	V_0 (mmolBz/L.min.gcat)	S_0 (%)	X_{\max} (%)
Ru/CeO ₂	8	40	29	60
Ru0,5%Ti/CeO ₂	16	76	44	80
Ru1%Ti/CeO ₂	18	29	57	80

R_{\max} = rendimento máximo de cicloexeno

V_0 = taxa inicial de consumo de Benzeno

S_0 = seletividade inicial de cicloexeno

X_{\max} = conversão de benzeno em R_{\max}

No que se refere à atividade catalítica, a taxa inicial de reação do sistema Ru/CeO₂ (40 mmolH₂/L.min.g_{cat}) é aumentada com a adição de 0,5 % de Ti ao catalisador (76 mmolH₂/L.min.g_{cat} para Ru0,5%Ti/CeO₂). No entanto, com o aumento do teor de Ti no catalisador (Ru1%Ti/CeO₂), a taxa inicial diminui (29 mmolH₂/L.min.g_{cat}) com relação ao sistema Ru0,5%Ti/CeO₂, mas permanece maior que no caso do sistema sem aditivo (Ru/CeO₂).

Através da Tabela 3.7 pode-se, observar ainda, que a seletividade inicial do catalisador Ru/CeO₂ é aumentada com a adição de Ti, passando de 29 % com Ru/CeO₂ para 44 % com Ru0,5%Ti/CeO₂ e para 57 % com Ru1%Ti/CeO₂.

Por sua vez, o valor da conversão de benzeno relativa ao rendimento máximo aumenta com a adição de Ti no catalisador, desde cerca de 60 % para o sólido Ru/CeO₂ para cerca de 80 % para os sólidos com Ti (Ru0,5%Ti/CeO₂ e Ru1%Ti/CeO₂).

3.2.5 – Efeitos do Ti sobre o Rendimento Máximo de Cicloexeno

Por ser uma das propriedades mais importantes do catalisador Ru/CeO₂ estudado no presente trabalho, o rendimento máximo de cicloexeno será analisado com maior detalhe a seguir.

A Figura 3.10 apresenta a evolução do rendimento máximo de cicloexeno em função do teor de Ti no catalisador Ru/CeO₂, tendo-se como parâmetro o volume da solução ácida de TiCl₃ adicionado ao meio reacional.

Comparando-se os resultados apresentados na Figura 3.10, para os três catalisadores estudados (Ru/CeO₂, Ru0,5%Ti/CeO₂ e Ru1%Ti/CeO₂), observa-se uma tendência de um aumento linear do rendimento máximo de cicloexeno com o aumento do teor de Ti no catalisador. Tal comportamento linear leva a crer que teores de Ti ainda mais elevados que os empregados no presente estudo podem favorecer a seletividade do catalisador Ru/CeO₂.

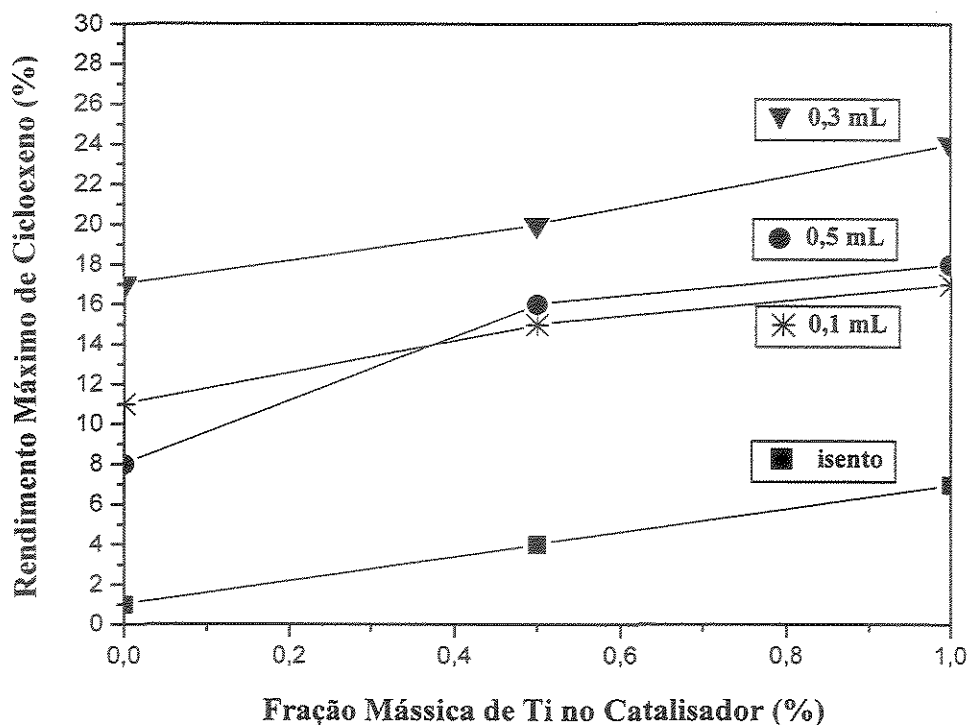


Figura 3.10 – Influência da adição de Ti ao catalisador de Ru/CeO₂ sobre o rendimento máximo de cicloexeno.

A Figura 3.11 apresenta a evolução do rendimento máximo de cicloexeno em função do volume da solução ácida de TiCl₃ adicionado ao meio reacional, para os catalisadores Ru/CeO₂, Ru0,5%Ti/CeO₂ e Ru1%Ti/CeO₂.

Comparando-se os três catalisadores, através dos resultados apresentados na Figura 3.11, observa-se que o catalisador Ru1%Ti/CeO₂ leva aos maiores rendimentos máximos de cicloexeno, qualquer que seja o volume da solução ácida de TiCl₃ adicionado ao meio reacional. Por sua vez, o catalisador Ru0,5%Ti/CeO₂ conduz a rendimentos máximos menores, sendo seguido pelo catalisador não aditivado (Ru/CeO₂), com o qual se obteve os menores valores para o rendimento máximo de cicloexeno. Tais resultados evidenciam o efeito promotor da adição de Ti ao catalisador Ru/CeO₂, anteriormente analisado no item 3.2.1 do presente capítulo.

Para todos os catalisadores estudados, a Figura 3.11 mostra ainda a existência de uma quantidade ótima do aditivo Ti no meio reacional, correspondente a um volume de 0,3 mL da solução de TiCl_3 empregada neste estudo. O aumento do rendimento máximo de cicloexeno, observado para a adição de até 0,3 mL de solução de TiCl_3 ao meio reacional, pode ser explicado através da transferência de Ti desde o meio reacional para a superfície do catalisador, promovendo a interação Ru-Ti e/ou a hidrofilicidade do catalisador e/ou aumentando o teor do cloro no mesmo. Contudo, deve-se considerar ainda uma possível diminuição da solubilidade do cicloexeno na água, afastando-o da superfície catalítica e, conseqüentemente, inibindo a sua hidrogenação a cicloexano. Por outro lado, a diminuição do rendimento máximo de cicloexeno, observada para adição de volumes de solução de TiCl_3 superiores a 0,3 mL, pode ser interpretada com base num recobrimento dos sítios ativos Ru-Ti pelo Ti e/ou pelos íons Cl oriundos do meio reacional, onde essas espécies se encontrariam em excesso. Tal hipótese está de acordo com a tendência de diminuição da atividade catalítica (taxa inicial) observada para elevadas quantidades de TiCl_3 adicionadas ao meio, a qual se daria através do bloqueio dos sítios de quimissorção de H_2 pela deposição de Ti e/ou Cl na superfície catalítica.

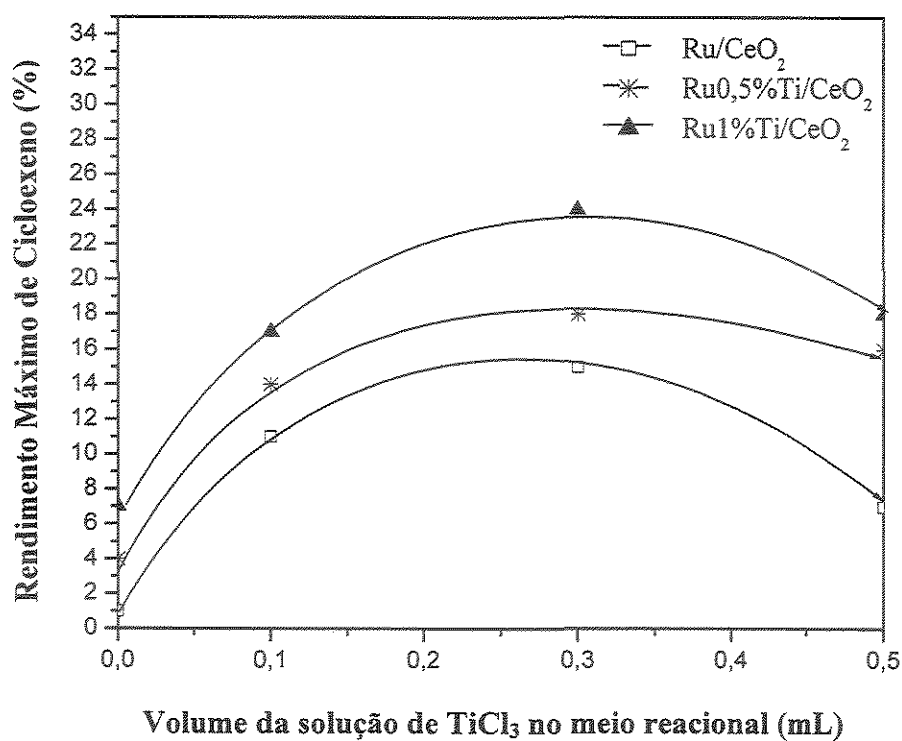


Figura 3.11 – Influência da adição de Ti ao meio reacional sobre o rendimento máximo de cicloexeno.

3.2.6 – Efeitos do Ti sobre os Parâmetros da Reação de Hidrogenação do Benzeno

A Tabela 3.8 reúne os valores dos parâmetros k_1 , k_2 , k_3 , α e β para a reação de hidrogenação do benzeno, de acordo com o esquema reacional apresentado na Figura 2.4, obtido para os catalisadores e condições reacionais empregados no presente estudo.

Tabela 3.8 – Parâmetros para a hidrogenação do benzeno com catalisadores Ru.Ti/CeO₂

Sem adição da solução ácida de TiCl ₃ ao meio reacional					
Catalisador	$k_1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2/k_1 (\alpha)$	$k_3/k_1 (\beta)$
Ru/CeO ₂	4,2	270	59	64	14
Ru0.5%Ti/CeO ₂	8,3	58	53	7,0	6,4
Ru1%Ti/CeO ₂	8,8	40	24	4,5	2,7
Com adição de 0,1 mL da solução ácida de TiCl ₃ ao meio reacional					
Catalisador	$k_1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2/k_1 (\alpha)$	$k_3/k_1 (\beta)$
Ru/CeO ₂	50	210	71	4,2	1,4
Ru0.5%Ti/CeO ₂	25	68	25	2,7	1,0
Ru1%Ti/CeO ₂	16	40	15	2,5	0,9
Com adição de 0,3 mL da solução ácida de TiCl ₃ ao meio reacional					
Catalisador	$k_1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2/k_1 (\alpha)$	$k_3/k_1 (\beta)$
Ru/CeO ₂	10	18	14	1,8	1,3
Ru0.5%Ti/CeO ₂	11	28	2,4	2,5	0,22
Ru1%Ti/CeO ₂	18	36	2,2	2,0	0,12
Com adição de 0,5 mL da solução ácida de TiCl ₃ ao meio reacional					
Catalisador	$k_1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2/k_1 (\alpha)$	$k_3/k_1 (\beta)$
Ru/CeO ₂	3,7	19	49	5,1	13
Ru0.5%Ti/CeO ₂	14	40	32	2,9	2,3
Ru1%Ti/CeO ₂	11	19	19	1,7	0,9

Conforme o referido esquema reacional, a constante k_1 está relacionada à taxa de hidrogenação parcial do benzeno, para a formação de cicloexeno. Por sua vez, o parâmetro k_2 está associado à taxa de hidrogenação do cicloexeno, para a formação de cicloexano, enquanto que a constante k_3 é proporcional à taxa de hidrogenação direta do benzeno, para a formação de cicloexano.

Por outro lado, a análise da equação 2.22, $\alpha = (1-X_{\text{máx}})/R_{\text{máx}}$, onde $\alpha = k_2/k_1$, revela que à medida que o rendimento máximo de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) e a respectiva conversão de benzeno ($X_{\text{máx}}$) aumentam, diminui o valor do parâmetro α . Analogamente, de acordo com a equação 2.23, $S_0 = 1/(1+\beta)$, onde S_0 é a seletividade inicial de cicloexeno e $\beta = k_3/k_1$, à medida que a seletividade inicial de cicloexeno aumenta, diminui o valor do parâmetro β . Portanto, os catalisadores com melhor desempenho, que conduzem aos maiores valores de rendimento máximo para elevadas conversões, bem como elevada seletividade inicial, são aqueles com os menores valores dos parâmetros α e β , respectivamente.

Os resultados apresentados na Tabela 3.8 mostram que, na ausência de Ti no meio reacional, a adição de Ti ao catalisador aumenta o valor do parâmetro k_1 , ou seja, aumenta a taxa de hidrogenação parcial do benzeno. Enquanto isso diminuem as taxas de hidrogenação do cicloexeno, proporcional à constante k_2 , assim como de hidrogenação direta, proporcional a k_3 .

Já com a adição de 0,1 mL da solução ácida de TiCl_3 ao meio reacional, verifica-se um aumento marcante da constante k_1 , ou seja, da taxa de hidrogenação parcial do benzeno, com relação ao caso da ausência de TiCl_3 no meio reacional, notadamente para o sistema Ru/CeO_2 (aumento superior a 10 vezes). Nesse caso, observa-se ainda que as taxas de hidrogenação do cicloexeno (k_2) e de hidrogenação direta do benzeno (k_3) são pouco afetadas, com relação ao caso da ausência de TiCl_3 no meio reacional.

A adição de 0,3 mL da solução ácida de TiCl_3 ao meio reacional também favorece a taxa de hidrogenação parcial do benzeno (baixos valores dos parâmetros α e β), porém, nesse caso, observa-se uma marcante diminuição da taxa de hidrogenação direta do benzeno (acentuada diminuição dos valores de k_3 com relação ao caso da adição de 0,1 mL da solução ácida de TiCl_3 ao meio reacional).

Por fim, cabe observar que a adição de 0,5 mL da solução ácida de TiCl_3 ao meio reacional faz aumentar novamente os valores dos parâmetros α e β , com relação ao caso da adição de 0,3 mL da solução ácida de TiCl_3 ao meio, particularmente pelo aumento da taxa

de hidrogenação direta do benzeno (acentuado aumento dos valores da constante k_3 com relação ao caso da adição de 0,3 mL da solução ácida de TiCl_3 ao meio).

Os resultados obtidos evidenciam a complexidade dos efeitos promotores de seletividade, induzidos pela adição de Ti ao catalisador Ru/CeO_2 e ao meio reacional trifásico de hidrogenação do benzeno. Todavia, esses resultados levaram a considerar uma certa tendência no sentido de que a adição de Ti ao catalisador atua principalmente inibindo a hidrogenação do cicloexeno formado, enquanto que o papel do aditivo no meio reacional seria, sobretudo, o de favorecer especificamente a hidrogenação parcial do benzeno.

Conclusões e Sugestões

O presente trabalho permitiu estudar a influência da adição do titânio a catalisadores de Ru/CeO₂, bem como ao meio reacional trifásico de hidrogenação parcial do benzeno.

De modo geral, os resultados obtidos revelam que o titânio intervém de maneira diversificada e complexa durante as etapas de preparação do catalisador Ru.Ti/CeO₂, assim como quando do seu emprego no meio reacional de hidrogenação do benzeno.

Durante a etapa de preparação dos catalisadores Ru.Ti/CeO₂, a adição de Ti ao sólido conduz a um aumento da área superficial específica, à medida que o teor de Ti aumenta nos mesmos.

Por sua vez, as análises de EDX mostram que as frações mássicas dos principais componentes presentes nos três sólidos preparados estão muito próximas dos valores estabelecidos para o estudo. Além disso, tal técnica permitiu verificar que a adição de Ti ao catalisador Ru/CeO₂ dificulta a remoção do cloro oriundo dos precursores utilizados, durante a etapa de redução do catalisador.

As micrografias dos sólidos preparados sugerem que a adição de Ti ao sistema Ru/CeO₂ estabiliza o estado morfológico do catalisador ao longo do tratamento térmico de redução, uma vez que esse tratamento térmico influencia a morfologia do catalisador Ru/CeO₂ sem aditivo.

Através das análises de quimissorção de oxigênio, pode-se observar que os catalisadores Ru/CeO₂ aditivados com titânio apresentam uma acentuada diminuição na sua capacidade de adsorção de oxigênio.

Os resultados da redução à temperatura programada revelam que a adição de titânio ao sistema Ru/CeO₂ ocasiona uma redução mais difícil do rutênio nos catalisadores não reduzidos. Já para os catalisadores reduzidos a 773 K, a presença de Ti inibe a oxidação do Ru quando da exposição do catalisador ao ar.

Na reação de hidrogenação do benzeno, o sistema Ru1%Ti/CeO₂ leva aos maiores rendimentos máximos de cicloexeno, qualquer que seja o volume da solução de TiCl₃ adicionado ao meio reacional. Para todos os catalisadores estudados, os resultados evidenciam a existência de uma quantidade ótima do aditivo Ti no meio reacional, correspondente a um volume de 0,3 mL da solução ácida de TiCl₃ empregada neste estudo.

Para a realização de trabalhos futuros, propõe-se o desenvolvimento de um estudo sobre a hidrogenação do cicloexeno com catalisadores de Ru/CeO₂, com o intuito de melhor avaliar as tendências de rota reacional observadas no presente estudo, através do cálculo parâmetros da reação de hidrogenação do benzeno.

Além disso, o emprego da técnica de TPD de H₂, CO ou NO, assim como de benzeno e cicloexeno, pode ser muito útil para o estudo da interação Ru-Ti no catalisador de Ru.Ti/CeO₂. Para tanto, também pode-se recorrer à técnica de espectroscopia de infravermelhos aplicada à adsorção de CO, que pode ser uma ferramenta particularmente poderosa.

Dentre a numerosas possibilidades de estudos, sugere-se, por fim, a realização de um trabalho relativo à influência do tratamento térmico de redução sobre o teor de cloro residual no catalisador Ru.Ti/CeO₂. Através da técnica de XPS é possível determinar com precisão a quantidade de cloro remanescente no catalisador, o qual pode levar à formação de fases do tipo CeOCl, responsáveis pela redução de Ce⁺⁴ a Ce⁺³. Além disso, o cloro residual pode influenciar fortemente a quimissorção de H₂ no catalisador e, portanto, as propriedades hidrogenantes do mesmo na reação de interesse.

Bibliografia Utilizada

AUGUSTINE R.L. – *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist* – Marcel Dekker, Inc – 1996, 267-305p.

BERNAL, S.; CALVINO, J.J.; CAUQUI, M.A.; GATICA, J.M.; LARESE, C.; PEREZ, J.A.; PINTADO, J.M. - *Some Recent Results on Metal/Support Interaction Effects in NM/CeO₂ (NM: Noble Metal) Catalysts* - Cat.Today, 50 (1999) 175-206.

CARVALHO, C.M. – *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisador de Ru/Al₂O₃: Influência do Promotor Zinco* – Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. Tese (Mestrado).

FAJARDIE F., TEMPÉRE J.F., MARIADASSON D.G., BLANCHARD G.; *Benzene Hydrogenation as a Tool for the Determination of the Percentage of Metal Exposed on Low Loaded Ceria Supported Rhodium Catalysts*; J.Catalysis, 163 (1996) 77.

FEITOSA, L.F., RIGUETO, B.A., BUENO, J.M.C., MARQUES, C.M.P.; *Estudos dos Catalisadores Ru/AlO₂ e Ru/CeO₂ Utilizando a Técnica Drifts com Adsorção de Monóxido de Carbono* – V Encontro Regional de Catálise – Conferências e Resumos. P.32, 2002.

FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, R.F. – *Catalise Heterogênea*. Lisboa: Edição da fundação Calouste Gulbenkion, 1989

GIORDANO, F.; ARIAS, A.M.; JUEZ, A.I.; BELVER, C.; HUNGRIA, A.B. - *A Model for the TPR of Low and High Surface Area Ceria* - J.Catalysis, 193 (2002) 201-206.

HRONEC M., CVENGROSOVÁ Z., KRÁLIK M., PALMA G., CORAIN B.; *Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over polymer-supported Ruthenium Catalysts*; J.Molec.Catalysis, A 105 (1996) 25.

IBP/Manual de Caracterização de Catalisadores. Rio de Janeiro: IBP/Comissão de Catálise, 1995. 111p.

IMAMURA, S.; TAMIGUCHÉ, Y.; IKEDA, Y.; SABURO, H.; KANAI, H.; ANDO, H. - *Reduction Behavior of Ru/CeO₂ Catalysts and their Activity for wet Oxidation*- React.Kin.Cat.Letters, 76 (2002) 201-206.

JOHNSON, M.M., NOWACK, G.P. - *Cyclic Olefins by Selective Hydrogenation of Aromatics*. Journal of Catalysts, 38 (1975) 518.

KEPINSKI, L.; OKAL, J. - *Occurrence and Mechanism of Formation of CeOCl in Pd/CeO₂ Catalysts* - J.Catalysis, 192 (2000) 48-53.

KEPINSKI, L.; WOLCYRS, M. - *Microstructure of Pd/CeO₂ Catalyst: Effect of High Temperature Reduction in Hydrogen* - Ap.Catalysis: A General, 150 (1997) 197-220.

KONDARIDES D.I., ZHANG Z., VERYKIOS X.E. - *Chlorine-Induced Alterations in Oxidation State and CO Chemisorptive Properties of CeO₂-Supported Rh Catalysts*; J.Catalysis, 176 (1998) 536.

MERTZWEILLER F., DONATE P.M., COBO A.J.G., MENDES M.J. - *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Rutênio: Influência do Solvente e do Suporte* - 7º Seminário Brasileiro de Catálise, p361 - 1993

MERTZWEILLER F., DONATE P.M., COBO A.J.G., MENDES M.J. - *Hidrogenação Parcial do Benzeno em Catalisadores de Rutênio: o Papel da Água no Solvente* - XIV Simpósio Iberoamericano de Catálise, 1, 157 - 1994

MILONE C., NERI G., DONATO A., MUSOLINO M.G., MERCANDANTE L. - *Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru/ γ -Al₂O₃* - J.Catalysis, 159 (1996) 253.

MOURA, A.G. - *Influência do Titânio em Catalisadores à Base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial do Benzeno*; Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998. Dissertação de Mestrado.

MOURA, A.G. - *Influência de Lantanídeos e do Ti na Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Rutênio* - Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004. Tese (Doutorado).

NUNES, P.P.; ALMEIDA, V.C. - *Influência do Sal Precursor nas Características dos Catalisadores de Ru Suportado em Sílica e Alumina* - 12º Simpósio Iberoamericano de Catálise

ODENBRAND, C.U.I.; ANDERSON, S.L.T. - *Hydrogenation of Benzene on a Ruthenium Catalysts: Physical and Chemical Characterisation of the Catalyst and its Precursor* - J.Chem.Thec.Biotechnology, 32 (1981) 365-375.

ODENBRAND, C.U.I.; LUNDIN, S.T. - *Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst: Effect of Poisons* - J.Chem.Thec.Biotechnology, 31 (1981) 660-669.

REYES, P.; KONIG, M.E.; PECCHING, P.; JACQUES, Y. - *Catalytica, Inc. Process and Catalyst for Partially Hydrogenating Aromatics to Produce Cycloolefins*. Patent: US5424264, 1995

RONCHIN L., TONILO L. - *Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Using Ru Catalyst Suspended in an Aqueous Solution in a Mechanically Agitated Tetraphase Reactor - A study of the Influence of the Catalyst Preparation on the Hydrogenation Kinetics of Benzene and of Cyclohexene* - Ap.Catalysis, A, 208 (2001) 77.

RONCHIN L., TONILO L. - *Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Using a Suspended Ru Catalyst in a Mechanically Agitated Tetraphase Reactor* - Cat.Today, 48 (1999) 255

RONCHIN L., TONILO L.; *Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Catalyzed by Ru Supported Catalysts - Influence of the Alkali Promoters on Kinetics, Selectivity and Yield* - Cat.Today, 66 (2001) 363.

SADI, F.; DUPREZ, D.; GERARD, F.; MILOUDI, A.; - *Hydrogen Formation in the Reaction of Steam with Rh/CeO₂ Catalysts: a tool for characterizing reduced centers of ceria* - J.Catalysis, 213 (2003) 226-234.

SILVA J.W. - *Influência dos Aditivos Fe, Sn e Zn em Catalisadores à Base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial do Benzeno* - Campinas: Faculdade de

Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 118p. Tese (Mestrado).

STRUIJ, J.; SCHOLTEN, J.J.F. - *Selectivity to Cyclohexene in the Gas Phase Hydrogenation of Benzene over Ruthenium as Influenced by Reaction Modifiers* - *Ap.Catalysis*, 62 (1990) 151-159

TESCHENER, D.; WOOTSCH, A.; RODER, T.; MATUSEK, K.; PAÁL, Z.; - *Ceria as a new Support of Noble Metal Catalysts for Hydrocarbon Reactions: Chemisorption and Catalytic Studies* – *Solid State Ionics*, 141/142 (2001) 709.

TROVARELLI A.; *Catalytic Properties of Ceria an CeO₂-Containing Materials* – Italy: Marcel Dekker, Inc. (1996) 439.

ZONETTI, P.C. – *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/CeO₂: Efeitos do Tratamento Térmico* – Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003. Tese (Mestrado).

ZOTIN, F.M.Z. – *Estudo das Propriedades Físico-Químicas de Catalisadores à Base de CeO₂ e Pd-CeO₂ Modificados por Alcalinos* – Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995. Tese (Doutorado).

Bibliografia Pesquisada

ARAÚJO A.S. – *Catalisadores e Análise Térmica: TG/DTG e DTA* - 2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, Brasil – 2001

BERKMAN S., MORRELL J.C., EGLOFF G. – *Catalysis* – Reinhold Publishing Corporation – New York, USA – 1940, 344-425p.

BERNAL, S.; BOTANA, F.J.; CALVINO,J.J.; CAUQUI,M.A.; CIFREDO,G.A.; JOBACHO,A.; PINTADO,J.M.; RODRIGUEZ-ISQUIERDO,J.M. - *Microstructural and Chemical Properties of Ceria-Supported Rhodium Catalysts Reduced at 773K* - J.Phys.Catalysis, 97 (1993) 4118-4123

BERNAL S., CALVINO J.J., CIFREDO G.A., GATICA J.M. – *Hydrogen Chemisorption on Ceria: Influence of the Oxide Surface Area and Degree of Reduction* – J.Chem.Soc., 89 – 1993

BOND, G.; RAJARAN, R.R. - *Thermal Analysis of Catalysts Precursors. Part I- Temperature-Programmed Evolution of Hydrogen Chloride during the Reduction of Supported Ruthenium Trichloride* - Ap.Catalysis, 27 (1988) 379.

CERVENY L. – *Catalytic Hydrogenation* – Elsevier Science Publishers – Praga, Czechoslovakia – 1986, 677.

COQ, B., CRABB, E.; WARAWDEKAR,M.; BOND, G.C.; SLAA,J.C.; GALVAGNO, S.; MERCADANTE, L.; RUIZ, J.G.; SIERRA, M.C.S. - *Catalytic and Estructural Properties of Ruthenium Bimetalic Catalysts: Preparation and Characterization* - J.Molec.Catalysis, 92 (1994) 107-121.

CORDERO R.L. – *Caracterization de Catalizadores por TPR,TPO y TPS* – 2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, Brasil – 2001

DON, J.A.; PIJERS, A.P.; - *Preparation and Surface Characterization of Nonsupported Ruthenium Catalysts* - J.Catalysis, 80 (1983) 296-306.

ERTL G., KNOZINGER H., WEITKAMP J. - (Editors) - *Handbook of Heterogeneous Catalysis* – Germany: VCH – 1997. Vol 1. 271-281.

GARCIA, M.F.; TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; GIONA, M. - *Structural Characteristics and Redox Behavior of CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ Supports* - J.Catalysis, 194 (2000) 385-392.

JINGXIANG L., LIXIN Y., SHIUYING G., LIJUAN H., RENYUAN T., DONGBAI L.; *Characterization of Supported Ruthenium Catalysts by Thermal Analysis*; Termochimica Acta, 123 (1988) 121.

KOOPMAN, P.G.J.; KIEBOOM, A.P.G.; van BEKKUM, H. - *Characterization of Ruthenium Catalysts as Studied by TPR* - J.Catalysis, 69 (1981) 172-179.

LÊ PAGE J.F., COSYNS J., COURTY P., FREUND E., FRANCK J.P. , JACQUIN Y., JUGUIN B., MARTINO G.M., MIQUEL J., MONTARNAL R., SUGIER A., VAN LANDEGHEM H. – *Applied Heterogeneous Catalysis* – Institut français du Pétrole – Éditions Technip – Paris, France, 1987, 195-235.

LEOFANTI, G.; TOZZOLA, G.; PADOVAN, M.; PETRINI, G.; BORDIGA, S; ZECCHINA, A. - *Catalyst Characterization: Characterization Techniques* - Cat.Today, 34(1997) 307-327.

LEOFANTI, G.; TOZZOLA, G.; PADOVAN, M.; PETRINI, G.; BORDIGA, S; ZECCHINA, A. - *Catalyst Characterization: Applications* - Cat.Today, 34 (1997) 329-352.

LU, K.; TARTACHUK, B.J.; - *Activated Chemisorption of Hydrogen on Supported Ruthenium* - J.Catalysis, 106 (1987) 166-175

LUO, M.F.; ZHONG, Y.; YEIAN, X; ZHENG, X. - *TPR and TPD Studies of CuO/CeO₂ Catalysts for Low Temperature CO Oxidation* - Ap.Catalysis A: General, 162 (1997) 121-131

MAZZIERI, V.; PASCUAL, F.C.; GANZALEZ, M.; L'ARGENTINE, P.; FIGOLI, N. - *Preparation of Ru/Al₂O₃ Catalysts from RuCl₃* - Reac.Kin.Cat.Letters, 76 (2002) 53-59

MONTI, D.A.M.; BAIKER, A. - *TPR Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters* - J.Catalysis 83 (1983) 323-335.

MULLINS, D.R.; ZHANG, K.Z. - *Metal Support Interactions between Pt and Thin Film Cerium Oxide* - Surface Science, 513 (2002) 163-173

SAAVEDRA A., - *Catalisadores e Difração de Raios-X* - 2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, Brasil – 2001

SATTERFIELD C.N. - *Heterogeneous Catalysis in Practice* - McGraw-Hill, Inc – 1980, 68-97

ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry – Germany, (1987) vol. A8.

ZAFIRIS, G.S.; GORTE, R.J. - *Evidence for Low-Temperature Oxygen Migration from Ceria to Rh* – J.Catalysis, 139 (1993) 561-567

ZAFIRIS, G.S.; GORTE, R.J. - *A Study of CO, NO and H₂ Adsorption on Model Pt/CeO₂ Catalysts* – Surface Science, 276 (1992) 86-94.